This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

BERKELEY
LIBRARY
UNIVERSITY OF
CALIFORNIA

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

CHEMISCHES

CENTRAL-BLATT.

REPERTORIUM

FÜR

REINE, PHARMAZEUTISCHE, PHYSIOLOGISCHE UND TECHNISCHE CHEMIE.

DRITTE FOLGE. XVI. JAHRGANG.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, SACH- UND AUTORENREGISTER.

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1885.

CHEMISTRY LIBRARY

31792.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Systematisches Register.

I. Allgemeines und Physikalisches.

Allgemeines.

Allgemeiner Ausdruck der Gesetze des chemischen Gleichgewichts (Le Chatelier) 2. Gröfste Dichte des Wassers (Bonnetti) 161. Zur Erinnerung an Hermann Kolbe (E. v. Meyer) 289.

Gase.

Kapillare Gasabsorption (Bunsen) 289. Verdampfen permanenter Gase im Vacuum (Wroblewski) 372. Jährlicher Gang der Luftfeuchtigkeit in Norddeutschland (H. Meyer) 657.

Flüssigkeiten.

Diffusion der Flüssigkeiten (Hugo de Vries) 193. Capillaritätskonstanten, Bestimmung ders. (Traube) 467. (Magie) 547. Einfluſs der Temperatur auf den kapillaren Randwinkel (Traube) 801.

Wärme.

Ein neues Princip der Kälteerzeugung (Pictet) 289. Erzeugung konstanter Temperaturen (Ramsay und Young) 913.
Spezifische Wärme des Wassers und der Kohlensäure (Berthelot und Vieille) 290. Abhängigkeit d. spez. Wärme der Wasser-Äthyl-Alkoholgemische von der Temperatur (Blümcke) 561.

Elektrizität.

Elektrische Leitungsfähigkeit sehr verdünnter Salzlösungen (Bouty) 129. Elektrische Leitungsfähigkeit der Säuren (Ostwald) 161. Elektro-chemische Studien (Ostwald 833.
Elektropsendolyse (Tommasi) 433. Elektrische Widerstandbestimmung. mit Wechselströmen (Ostwald) 467. Bildung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Überschwefelsäure bei der Elektrolyse der Schwefelsäure (verdünnt) (Richarz) 547. Eigensch. der Salzlösungen (Moser) 866. Elektrolyse der Salze (Renard) 867.

Licht.

Brechungsäquivalente (Gladstone) 193. Brechungsexponent kondensierter Gase (Bleekrode) 417. Lichtbrechungsvermögen chem. Verbb. (Kanonnikoff) 737.
Spektrophotometrische Studie über Farbstoffe (Nichols) 194. Verh. der Haloidverbb. des Silbers gegen das Sonnenspektrum (Eder) 194. Ultraviolettes Spektrum des Wasserdampfes und der Tellurbanden (Deslandres) 337. Kobaltchlorür, Spektroskop. Unters. (Russell) 467. Absorptionspektrum des Stickstoffperoxyds (Bell) 658. Spektrographische Unters. von Normallichtquellen (Eder) 658. Spektroskop. Bestimm. von Lithium (Bell) 659.
Umkehrung der optischen Cirkularpolarisation durch kohlensaure Alkalien (Degener) 561. Magnetische Cirkularpolarisation (W. H. Perkin) 801. Bestimm. der Konstanten für die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Natriumlichtes in Schwefelkohlenstoff (Köpsel) 913. Magnetische Drehung der Polarisationsebene (Brace) 913.
Regulieren und Messen der chemischen Wirkung des Lichtes (Olivier) 161. Chemische Wirkung des Lichtes (Eder) 801.

Apparate.

Gang der Lichtstrahlen durch Glasröhren, die mit Flüssigkeit gefüllt sind (Déchant) 129. Verbindungswärmen der Wasserstoffsäuren (Tommasi) 337.
Übereinanderschichtung verschieden dichter Flüssigkeiten (Handl) 467. Übereinanderschichten verschieden schwerer Flüssigkeiten (Poske) 467.
Kalorimeter (Schwackhöfer) 155. Thermoregulator (v. Baumhauer) 194. (Schulze) 865. (Fock) 548. (Kreusler) 739.
Galvanisches Element mit zwei Flüssigkeiten (Dupré) 373. Galvanisches Element (Vohwinkel) 396. 541. Neues Element (d'Arsonval) 434. Darst. gut leitender Kohle

(Jaquelain) 448. Autoakkumulator (Jablochkoff) 623. Clarke's elektrischer Gasanzünder 654. Voltameter (Walter) 801. Galvanische Elemente (Walter) 833. Galvanisches Element mit Natriumdichromat 98. 956. — Platinoid, ein neues Metall für Widerstände (Martino) 958.
Einfacher Brenner für monochromatisches Licht (Noack) 497. Anapoklitisches Prisma für Polarimeter (Reichert) 913.
Bürette mit Ventilverschluſs (Kroupa) 12. Thermometer-Konstruktionen (Loewenherz) 19. Gaswaschflasche (Allihn) 20. Trichter zum Filtrieren bei Luftabschluſs (Allihn) 20. Apparat zur Erzeugung von Leuchtgas (Theegarten) 98. Apparat zur Entwicklung kleiner Mengen Schwefelwasserstoff (Draper) 98. Apparat zum Aufsaugen und zur Analyse in Wasser gelöster Gase (Thörner) 129. Azotometer (Gawalovski) 162. Apparat zum Trocknen und Filtrieren leicht oxydierbarer Niederschläge (Bachmeyer) 230. Dampfofen mit Destillierapparat (Atkinson) 290. Festes Filtrierpapier (Françis) 291. Verw. des Dampfes im chem. Laboratorium (Walter) 291. Beschlag für Retorten (Mareck) 364. Reagensflaschen (Gawalovski) 458. Gasentwicklungsapparat und Exsiccatorröhre für Verbrennungsschiffchen (Gawalovski) 369. Trockenapparat für Laboratorien (Rohrbeck) 370. Fraktionierte Destillation in Dampfstrom (Lazarus) 372. Apparat zur Entwicklung von Wasserstoff, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff (Tissandier) 374. Modifikation des Wasserstoffentwicklungsapparates v. Tissandier (Cloez) 374. Modifizierter Bunsenbrenner (Shenstone) 418. 659. Saug- und Druckapparat (Gawalovski) 465. Apparate für chemische Laboratorien (Kalecsinsky) 545. Spirituslampe und Wasserbäder (Reinhardt) 547. Chem. Apparate (Anschütz u. Kekulé) 561. Messingener Bürettenhalter (F. Hugershoff) 561. Zerschneiden von Glasröhren von grofsem Durchmesser 654. Apparat zum Ablesen der Gasvolume (Morse) 659. Versuch mit Becherglässern aus Hartglas (Friswell) 659. Verbesserter Kipp'scher Schwefelwasserstoffapparat (Reinhardt) 737. Apparat zum Arbeiten unter Luftabschluſs (v. Klobukow) 738. Apparat zur Reinigung von Quecksilber durch Destillation im Vakuum (Morse) 739. Luftpumpenregulator (v. Klobukow) 769. Mohr'scher Quetschhahn (v. Klobukow) 770. Thermostat (Randolff) 770. Anw. des dehnbaren Nickel in chem. Laboratorien (Stolba) 800. Schmelzpunktsbestimmung (Gräbe) 838. Kohlensäureentwicklungsapparat (R. Schulze) 849. Fransensaccharimeter für weifses Licht (Th. und A. Dubosqe) 849. Asbestfilter (Convert) 850. Verbesserung an der Spritzflasche (Ziegeler) 867. Exsiccator mit Heizvorrichtung (Walter) 914. Tropftrichter (Walter) 914. Heiz- u. drehbarer Objekttisch (R. Schulze) 929.

II. Allgemeine Chemie.

Allgemeines.

Das Molekularvolum (Sperber) 1. 33. Anziehung zwischen gelösten und in Flüssigkeiten untergetauchter fester Körper (Thoulet) 49. 375. Bestimm. der Dampfspannung der Flüssigkeiten (Ramsay u. Young) 49. 219. Dissociation des Chlorhydrats (Le Chatelier) 50. Bedingungen der chemischen Veränderungen in Gasen (Dixon) 81. Das periodische Gesetz angewandt auf physikalische Eigenschaften anorg. Körper (Carnelley) 81. Einw. von Wasser auf lösliche Doppelsalze (Raoult) 97. Gebromte Phenole (Werner) 131. Gesetze der Lösung (Le Chatelier) 131. 322. Bestimm. einiger Atomgewichte (Van der Plaats) 137. Bestimm. der Dichte in Wasser löslicher fester Körper (Andreae) 162. Molekularsphäre und Molekularstruktur (Bachmeyer) 209. Die chemische Affinität (Langley) 214. Prinzip des Arbeitsmaximums (Berthelot) 214. Neutralität der Salze (Berthelot) 216. Einige Berührungspunkte zwischen dem periodischen Gesetz von Mendelejeff und dem Gesetz der Dichten (Groshans) 219. Spezifische Wärme der gasförmigen Elemente (Berthelot und Vieille) 260. Die Temperaturskala und die Molekulargewichte (Berthelot) 260. Abscheidung von plasmatischem Wasser und Niederschlägen durch Äther (Zulkowsky) 261. Beziehungen zwischen den Verbrennungstemperaturen, spezif. Wärmen, Dissociation und Druck explosiver Gasgemenge (Berthelot) 263. Einfl. der Dichte detonierender Gasgemenge auf den Druck (Berthelot und Vieille) 263. Krystallisation aus gemischten Lösungen (Herrmann) 291. Dissociation des Untersalpetersäuredampfs (Ed. und Lad. Natanson) 292. Verbrennung in trocknen Gasen (Baker) 321. 513. Bezeichnungen der Alchymisten (Berthelot) 339. Zersetzung der Salze durch Wasser (Le Chatelier) 339. Einfl. der Verdünnung auf den Erniedrigungskoeffizient des Erstarrungspunktes der Salzlösungen (Raoult) 340. 376. Kapillaritätskonstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt (Volk-

mann) 340. Anwendung des Gesetzes der Dichtezahlen auf Lösungen (Groshans) 418. Dichte der Substanzen in festem Zustande und in Lösung (Groshans) 418. Untersalpetrige Säure (Berthelot und Ogier) 420. Chloralhydrat (Troost) 428. Erstarrungstemperatur des Stickstoffs und Kohlenoxyds (Olszewski) 435. Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Detonation (Berthelot) 436. Chemische Dynamik (Van t'Hoff) 467. (Ostwald) 469. Löslichkeit von Salzgemischen (Rüdorff) 468. Relation zwischen der Molekularstruktur der Kohlenstoffverbb. und ihren Absorptionsspektren (Hartley) 469. Verdampfung und Dissociation (Ramsay und Young) 469. Bestimm. der Gröfse der Moleküle (Exner) 470. Dissociation wasserhaltiger Salze (Müller-Erzbach) 470. Eutexie (Turner) 549. — Gleichgewicht in Salzlösungen (Nicol) 659. Laboratoire Municipal zu Paris (Martius) 659. Kapillaritätskonstanten (R. Schiff) 722. Siedender Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, atmosphärische Luft als Kältemittel (Olszewski) 722. Studien über Salzlösungen (Bender) 722. Diffusion homologer Ester in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure (Winkelmann) 771. Molekularstruktur und Lichtabsorptionserscheinungen (v. Klobukow) 802. Über Erstarren (Reyher) 802. Fraktionierte Destillation (P. Wulf) 817. Molekular- und Atomvolum (Lossen) 817. Löslichkeit verschied. Salze in Wasser (Raupenstrauch) 850. Neutralisation der aromatischen Säuren (Berthelot) 850. Verschiedene Phenole (Berthelot) 851. Dichte, Ausdehnungskoeffizient und Brechungsexponent des Äthyläthers (Oudemans) 867. Spezif. Gewichte wasserhaltiger Krystalle (Groshans) 867. Einfl. des Lichts auf die chemischen Reaktionen (Amato) 868. Siedepunkte (Groshans) 867. Gleichgewichte in wässerigen Lösungen (Th. Thomsen) 868. Einw. von Bariumsulfat auf Natriumcarbonat (Spring) 897.

Thermochemie.

Lösungswärme von Kalium- und Lithiumsulfat (Pickering) 51. 219. Bestimm. der Verbrennungswärme von Kohlenstoff etc. (Berthelot u. Vieille) 115. Lösungswärme des Magnesiumsulfats (Pickering) 115. Verbrennungswärme der Äther einiger Säuren der Fettreihe (Luginin) 116. 132. Bromsubstitutionen (Berthelot und Werner) 131. Metallische Oxychloride (André) 132. Verb. des Fluors mit den Metallen (Guntz) 132. Glykolsäure und Glyoxal (de Forcrand) 162. Bildungsweise der Alkoholate (de Forcrand) 162. Bildungswärme des Ammoniumsulfid und Ammoniumdisulfits (de Forcrand) 162. Gegenseitige Verdrängung von Fluorwasserstoffsäure und anderen Säuren (Berthelot und Guntz) 164. Gleichgewichte zwischen Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure (Berthelot und Guntz) 164. Ammoniumfluosilikat (Truchot) 260. Substitution des Phenolwasserstoffs durch Brom (Werner) 260. Neutralisationswärme der mehratomigen Phenole (Berthelot und Werner) 261. Isomerie in der aromatischen Reihe (Berthelot u. Werner) 261. 562. 723. Bromsubstitutionen mehratomiger Phenole (Berthelot u. Werner) 261. 292. Relative Geschwindigkeit der Verbrennung detonierender Gasgemenge (Berthelot und Vieille) 263. Explosive Gasgemenge (Berthelot und Vieille) 263. Bildungswärme der Aminsalze (A. Müller) 323. Oxyde des Kupfers (Joannis) 377. Kalorimetrische Untersuchungen (Stohmann) 513. Akkumulatoren (Tscheltzow) 550. Wärmeentwicklung bei Quellung und Lösung der Kolloide (E. Wiedemann u. Lüdeking) 562. Alkalische Alkoholate, Bildungswärme (de Forcrand) 659. Antimonbromür u. Antimonjodür, Bildungswärme (Guntz) 661. Bildungswärme einiger Phtalate (Colson) 725. Bildungswärme der Pikrate (Tscheltzow) 770. Einfl. der Temperatur auf die Lösungswärme der Salze in Wasser (Tilden) 772. Umwandlungswärme des Chromchlorürs in Chromchlorid (Recoura) 772. Kalorimetrische Untersuchungen (Stohmann und Wilsing; Stohmann und Rodatz) 803. Einw. von Alkalien auf Phenole (Berthelot) 804. Thermochem. Studien über die aromat. Reihe (Berthelot) 850. Wärmewerten der Fettsäure (Stohmann und Rodatz) 915. 916. Thermochemische Beziehungen der Säuren und Alkohole der Fettsäurereihe (Stohmann und Rodatz) 915. 916.

Vorlesungsversuche.

Vorlesungsversuche für Schulen (Mareck) 257. Apparat zur volumetrischen Elektrolyse (Rosenfeld) 353.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Einw. von Zug auf die chemische Wirkung (Carnellay u. Schlerschmann) 641. Polymerie der Metalloxyde (Henry) 855.

Metalloide.

Sauerstoff.

Absorptionsmittel für Sauerstoff (Freiherr v. d. Pfordten) 418. Drittelbleinitrat und

Pentaplumbotrinitrat (Smolka) 418. Verflüssigung des Sauerstoffs (Cailletet) 418.

Luft.

Kohlensäuregehalt der Luft in einem Tunnelbau (Hesse) 34. Die in der Luft enthaltenen Kohlenstoffverbindungen (Müntz u. Aubin) 196. Luftanalysen in hohen Regionen (Jeserich) 805. Trennung der flüssigen atmosphärischen Luft in zwei Schichten (Wroblewski) 858. Verh. der flüssigen atmosph. Luft (Wroblewski) 933.

Schwefel.

Krystallin. Überhitzung des Schwefels (Gernez) 133. Ungesättigte Sauerstoffsalze; Einw. von Phosphoroxychlorid auf Sulfite und Nitrite (Divers) 323. 419. Dissociation der Hydrate der schwefligen Säure, des Chlors und des Broms (Roozeboom) 420. Basicität der Unterschwefelsäure (Frey) 473. Krystallinische Überschmelzung des Schwefels (Gernez) 498. Wasserstoffsupersulfid und perlmutterfarbige Varietät des Schwefels (Sabatier) 499. Einw. von seleniger Säure auf Schwefelwasserstoff (Divers u. Shimidzu) 419. 563. Geschichte des Schwefels und Quecksilbers (Berthelot) 500. Schweflige Säure in der Atmosphäre der Städte (Witz) 514. 673. Umwandlungsgeschwindigkeit des prismatischen Schwefels in oktaedrischen (Gernez) 515. 673. Umwandl. des Schwefels (Van t'Hoff) 563. Perlmutterförmige Krystalle des Schwefels (Gernez) 563. Der bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds abgeschiedene Schwefel (Maquenne) 563. Eigenschaften des Wasserstoffsupersulfids (Sabatier) 564. Einw. der Pyroschwefelsäure auf Metalle (Divers und Shimidzu) 661. Darst. von Schwefelwasserstoff (Gerhardt) 672. Essigsaure Lösung der alkal. Hyposulfite (Mathieu-Plessy) 673.

Selen.

Verh. von seleniger zu schwefliger Säure (H. Schulze) 918.

Tellur.

Verb. der tellurigen Säure mit Säuren (Klein und Morel) 323. 501. Dimorphismus des Tellurigsäureanhydrids (Klein u. Morel) 420.

Chlor.

Zersetzung wässeriger Lösungen von Unterchlorsäure und Chlor im Sonnenlicht (Popper) 164. Käufliche Salzsäure 895.

Jod.

Dauer der Reaktion zwischen Jodsäure und schwefliger Säure (Landoldt) 420.

Brom.

Einw. von Brom auf Chloride und Salzsäure (Berthelot) 294. Dissociation des Bromwasserstoffhydrats (Roozeboom) 420. Löslichkeit der Bromwasserstoffsäure (Roozeboom) 420.

Fluor.

Zwei Briefe von Ampère an Davy über das Fluor 241.

Stickstoff.

Darst. des Stickloxyduls (Cazeneuve) 241. Oxyde des Stickstoffs (Ramsay u. Cundall) 296. Umw. der Nitrosulfate in Hyponitrite und Sulfite (Divers u. Haga) 296. Flüssiges und festes Stickoxyd (Olszewski) 379. Barium- und Bleinitrosulfat (Divers u. Haga) 420. Bildung von Hyponitriten aus Stickoxyd (Divers u. Haga) 420. Wechselwirkung zwischen Stickoxyd und Sauerstoff (Lunge) 474. 740. Existenz des Salpetrigsäureanhydrids in gasförm. Zustand (Lunge) 474. 470. Nichtexistenz des Salpetrigsäureanhydrids in gasförmigem Zustand (Ramsay) 671. Verh. des Zinnchlorürs zu Stickoxyd und Salpetersäure (Divers u. Haga) 641. Konstit. und Reaktionen des flüssigen Stickstoffdioxyds (Divers u. Shimidzu) 622. Einw. von Mercuronitrat auf Stickoxyd und Nitrite (Divers und Haga) 662. Einw. von Zinnchlorür auf Salpetersäure (Divers und Haga) 805. Absorption von Stickoxyd durch Ferrosalze (Gay) 859.

Ammoniak.

Darst. des Ammoniakgases (Isombert) 323.

Phosphor.

Einw. des Induktionsfunkens auf das Phosphortrifluorid (Moissan) 34. Sättigung der Phosphorsäure durch Basen (Joly) 133. 501. Titrieren der Phosphorsäure bei Gegenwart anderer Säuren (Joly) 133. 501. Phosphortrifluorid (Berthelot) 196. Krystallisiertes Hydrat der Phosphorsäure (Joly) 196. Darst. des Phosphortrifluorids (Moissan) 196. Thiophosphorsäuren (Kubierschky) 242. Phosphate (Grandeau) 421. Einw. von Schwefel auf roten Phosphor (Isambert) 436. Additionsprodukt $PFl_3 Br_2$ (Moissan) 501. Darst. der Phosphorsäure aus Phosphor (Ziegler) 741.

Arsen.

Arsentrifluorid (Moissan) 4. Verbb. der arsenigen Säure mit Bromkalium (Schiff und Sestini) 421. Darst. der Arsensäure und Verbindung der arsenigen und Arsensäure (Joly) 474. Übergang der arsenigen Säure aus dem amorphen in den krystallin. Zustand (K. Winkler) 475.

Kohlenstoff.

Reaktionen des Schwefelkohlenstoffs (Chancel u. Parmentier) 35. Einw. von Schwefel-

säure auf Jodcyan (Gossin) 198. Einw. stark komprimierter Kohlensäure auf Glas (Pfaundler) 296. Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs (Chancel u. Parmentier) 324. Zersetzung von Kohlensäure durch den elektrischen Funken (Dixon und Lowe) 577. 741. Wirk. des Sonnenlichts auf Salpetersäure und Schwefelkohlenstoff (Tiffereau) 805.

Cyan.

Darst. von Cyan auf nassem Wege (Jacquemin) 437. Schmelz- und Siedepunkt des Cyanbromids (Mulder) 918.

Bor.

Einw. der Borsäure auf Farbstoffe (Joly) 164. 741.

Kiesel.

Polymorphismus der Siliciumphosphate (Hautefeuille und Margottet) 4. Scheinbare Verflüchtigung des Siciliums bei 440°. (Hautefeuille und Perrey) 479.

Wasserstoff.

Occlusion von Wasserstoff durch Zinkstaub (Williams) 118. Reinigen von wasserhaltigem Wasserstoff (Sels) 528. Verb. von Sauerstoff und Wasserstoff im Dunkeln (Ricciardi) 919.

Wasser.

Wasserstoffsuperoxyd (Hanriot) 134. 198. Reduzierende Wirk. des Wasserstoffsuperoxyd (Martinon) 421.

Metalle.

Allgemeines.

Einw. des unterschwefligsauren Natrons auf Metallsalze (Jochum) 642. Einw. des Phosphorwasserstoffs auf Metallsalzlösungen (Kulisch) 805.

Kalium.

Einw. von Ammoniak auf Kalisalzlösungen (Giraud) 529. Verh. von Silbersalpeter zu Kaliumcarbonat (Bohlig) 577. Zersetzung des Jodkaliums (Guyot) 806.

Natrium.

Darst. des Natriummonosulfids (Damoiseau) 36. Löslichkeit gewisser Salze in schmelzendem Natriumnitrat (Guthrie) 135. Isomere Modifikationen des Natriumsulfats (Pickering) 135. Sulfite und Disulfite des Natriums (de Forcrand) 135. Darst. der Natriumhydrosulfits (Scurati-Manzoni) 919.

Ammonium.

Einw. von wasserfreiem ammonikal. Ammoniumnitrat auf Metalle (Arth) 577.

Lithium.

Löslichkeit des Lithiumcarbonats. (Salzer) 673.

Calcium.

Einw. von Borsäure auf Calciumcarbonat (Reed) 198. Schwefelverbb. des Calciums (Veley) 475. 741.

Strontium.

Monographie des Strontiums (Gubbe) 933.

Magnesium.

Magnesiumhydrosulfidlösung als Schwefelwasserstoffquelle (Divers u. Schmidizu) 135. Auflösung von Magnesiumcarbonat in Kohlensäure (Engel) 198. Krystallis. Magnesiumphosphat u. die entsprechenden Arseniate (de Schulten) 324. Bildung von Magnesiumhydrocarbonat (Engel) 324. Grenze der Verb. der Dicarbonate von Magnesium und Kalium (Engel) 476. Kristall. Ammonmagnesiumphosphat (Gawalovski) 721. Neutrales Magnesiumcarbonat (Engel) 919. Verb. des neutralen Magnesiumcarbonats mit Kaliumdichromat (Engel) 933.

Aluminium.

Neutrales Aluminiumsulfat (Marguerite-Delacharlonny) 4. Schweben und Absetzen des Thons (Brewer) 242. Ultramarin (Goebel) 324. Ultramarinblau aus Kieselerde (Knapp) 325. Oxychloride des Aluminiums (Hautefeuille und Perrey) 477. Einw. von Aluminium auf Chloraluminium (Friedel und Roux) 478. Ultramarin auf nassem Weg (Knapp) 920.

Cer und seltene Metalle.

Bestimm. des Atomgewichts des Cers (Robinson) 81. Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf die Hydrate der seltenen Erden (Clève) 198. Samarium (Clève) 244. Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Oxyde des Ceriums und Thoriums (Lecoq de Boisbaudran) 244. Spektrum des Samariums (Lecoq de Boisbaudran) 244. Didymverbb. (Clève) 423. Sulfide des Cers und Lanthans (Didier) 578. Dampfdichte des Thorchlorids und Formel der Thorerde (Troost) 741. Zerlegung des Didyms in seine Elemente (Auer von Welsbach) 774. Fluoreszenz der seltenen Erden (Lecoq de Boisbaudran) 806. Ceritmetalle (Brauner) 934. Thoriummetaphosphat (Troost) 663.

Chrom.

Hydrate des Chromsesquichlorids (Godefroy) 165. Darst. von Chrom- und Manganverbb. (Christensen) 297. Kaliumchromcyanür und Chromcyanwasserstoffsäure (Moissan) 326. Zwei neue Doppelsalze der Chromsäure (Hensgen) 423. Chlorhydrat des Chromchlorürs (Recoura) 402. Einw. der Wärme auf Ammonium- und Kaliumfluochromat (Gore) 673. Darst. des Chromsäurehydrats (Moissan) 803.

Verbb. der Manganoxyduls mit Chromsäure und Doppelsalze des Manganochromats mit Kalium- und Ammoniumchromat (Hensgen) 859.

Eisen.

Einw. von Eisenoxyd auf Sulfate (Scheurer-Kestner) 4. Ferrocyanwasserstoffsäure (Etard u. Bémont) 36. 82. Grüne Cyanide oder Glaucoferrocyanide (Etard u. Bémont) 198. Alkalische Ferrocyanide (Etard und Bémont) 165. Zellige Struktur des geschmolzenen Stahles (Osmond u. Werth) 198. Krystallis. Ferrisulfat (Oudemans jun.) 198. Chromeisenlegierungen (Schneider, L.) 503. Wolfram-Eisenlegierungen (Schneider, L.) 503. Veränderung der Zusammensetzung des Gufseisens (Turner) 503. 741.

Zink.

Reinigung des arsenhaltigen Zinks (L'Hote) 135. Ammoniakalische Sulfate des Zinks (André) 199. Basische Zinknitrate (André) 244. Okklusion von Wasserstoff durch Zinkstaub (Williams) 298. Bildung des krystallis. Zinkhydrats (Ville) 741.

Gallium.

Legierungen von Indium und Gallium (Lecoq de Boisbaudran) 299.

Mangan.

Oxyde des Mangans (Rammelsberg) 299. Darst. der Manganite der alkalischen Erden (Rousseau) 674. Reines Mangan-metall (Diehl) 931. Einw. von Zinksulfit und Chromsulfit auf Manganhydrat (Scurati-Manzoni) 931.

Kobalt.

Kobaltoxydoxydul (Gorgeu) 165. Kobalt-ammoniakverbindungen (Jörgensen) 244. 503; (Vortmann) 644.

Uran.

Ammoniakalische Verbb. des Uranylchlorids (Regelsberger) 199. Oxyde des Urans (Rammelsberg) 299.

Gold.

Goldpurpur (Müller, Max) 244. Cassius'scher Purpur. Reklamation gegen M. Müller (Debray) 423. Goldphosphorbromide und Goldphosphorchlorobromid (Lindet) 675.

Palladium etc.

Drei neue Verbb. des Iridiums (Vincent) 165. Rhodiumverbindungen (Vincent) 675. Schmelzen, Gieſsen, Entphosphorung und Platinieren von Iridium (Perry) 814.

Blei.

Einwirkung von Amoniumhydrat auf die Haloidsalze des Bleies (Wood) 37. Schwefelverbb. des Bleies (Geuther) 135. Basisches Bleinitrat (André) 244.

Silber.

Verh. des Cyansilbers zum Schwefelchlorür (Schneider, R.) 934.

Quecksilber.

Löslichkeit des Quecksilberjodids in Wasser (Bourgoin) 82.

Kupfer.

Zersetzung des Kupferoxydes durch die Wärme (Maumené) 5. Ammoniakalisches und basisches Kupfersulfat (André) 423. Krystallis. basisches Kupfersulfat (Shenstone) 424. 578. Einw. der Kupferchloride auf Schwefelmetalle (Raschig) 437. Kobalt-kupferlegierungen (Guillemin) 775. Verh. von basischem Kupfercarbonat gegen Wasserstoff (Hassack) 775. Fluorverbb. des Kupfers (Balbiano) 931.

Wismut.

Atomgewicht des Wismuts (Sehneider, R.) 166. Neue Wismutverbindungen (Cavazzi) 932. Einw. von Wasserstoff auf Wismut-trichlorid (Cavazzi) 932.

Kadmium.

Einw. von Kadmium auf Ammoniumnitrat (Morin) 578.

Molybdän.

Molybdän (Baerwald) 424.

Titan.

Atomgewicht des Titans (Thorpe) 199. Bildung von Titantrichlorid (Thorpe) 503. Sulfide des Titans (Thorpe) 503. 742. Titanverbindungen (Piccini) 932.

Vanad.

Natriumorthovanadate (Baker) 425. 675. Vanadin und Vanadinsäure (Ditte) 859.

Legierungen.

Bronzen und Weifsmetall (Huperts, A.) 624. Goldähnliche Legierung 813. Legierung aus Aluminium, Kupfer und Phosphor (Shaw) 848.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Zersetzung organ. Säuren unter dem Einfluß des Sonnenlichts (de Vries, Hugo) 219. Zersetzende Wirkung des Aluminiumchlorids auf Kohlenwasserstoffe (Friedel u. Crafts) 274. Krystallographische Kenntnis organischer Verbindungen (Hintze) 299. Geschwindigkeit der Verseifung (Reicher) 629. Synthese mittels Chloraluminium (Elbs) 806. Anw. von Elementen etc. zur Halogenübertragung (Willgerodt) 807. Flüchtigkeit der gemischten organischen Verbindungen (Henry) 920.

Reihe der fetten Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Zersetzung und Bildung von Kohlenwasserstoff (Armstrong und Miller) 565. Freiwillige Polymerisation flüchtiger Kohlenwasserstoffe bei gewöhnlicher Temperatur (Roscoe) 921.

Brechungsvermögen des Kohlenwasserstoffes $C_{12}H_{20}$ (Albitzky) 136. Einw. von Metallen auf Gemenge von Acetylen und Luft (Bellamy) 551.

Darst. sauerstoffhaltiger Verbb. (Lippmann) 39. Kohlenwasserstoff C_8H_{14} aus Allyldiäthylcarbinol (Reformatsky) 177. Methylenchlorjodid (Sakurai) 275. Methylenderivate (Henry) 808. Oxymethylen (Pratesi) 898.

Neue Paraffine (Sobrabji) 51. 220. Leuchtkraft der Kohlenwasserstoffe Äthan und Propan (Frankland) 263. 426. Nitroderivate des Äthylenwasserstoffes (Villiers) 357. Flüssiges und festes Sumpfgas (Olszewski) 379. Nitromethan (Pfungst) 947.

Alkohole.

Charakteristische Reaktion der sekundären Alkohole (Chancel) 263.

Natriummethylat (de Forcrand) 551.

Alkohol und Gemische von Alkohol von Wasser (Gerlach) 742. 818.

Nichtsaure Bestandteile des Bienenwachses (Fr. Schwalbe) 354.

Nebenprod. von der Darst. des Diallylcarbinols (Schestakoff) 137. Isopropylallyldimethylcarbinol (Kononowitz) 221.

Darst. mehratomiger Alkohole (Reformatsky) 449. Synthese der tertiären gesättigten Alkohole (Saytzeff) 449.

Einfachsalzsäureglykol (Bouchardat) 220. Erstarrung und Darst. des Glykols (Bouchardat) 220.

Oxydationsprod. des Propylenoxyds durch Silberoxyd (Linnemann) 646.

Chlorhydrine des Butenylglycerins (Zirkes) 646.

Reduktion der sechsatomigen Alkohole (Le Bel und Wassermann) 609. Reduction des Mannits durch Ameisensäure (Fauconnier) 340. Mannitbleinitrat (Smolka) 426.

Säuren.

Fulminate (Divers) 221. Zersetzung des Knallsilbers (Divers und Kawakita) 37. 221. Dampfdruck der Essigsäure (Ramsay und Young) 49. 219. Gewinnung von konzen. Essigsäure (Göhring) 72. Darst. von wasserfreiem Zinkacetat (Peter und Bochefontaine) 88. Chloracetylderivate, Eigenschaften (Henry) 675. Fulminursäure (Ehrenberg) 824. Chlor- und Bromfulminursäure (Ehrenberg) 825. Natriumfulminat (Ehrenberg) 948. Trichloressigsäure (Clermont) 949.

β-Dibromdichlorpropionsäure (Mabery und Nicholson) 41. α-Äthylamidopropionsäure (Duvillier) 117. Halogensubstitutionsprodukte der Propionsäure (Henry) 178. Propionsäure, Propionylbromid und Propionyldicyanid (Lobry de Bruyn) 356.

Diäthylamido-α-Buttersäure (Duvillier) 326.

Palmitinsäure und Palmitine (Chittenden und Smith) 221.

Abkömmlinge der Methylsulfonsäure (Mc. Gowan) 179. Chlorcarbonylsulfamyl (Schöne) 265. Taurin, Derivate (James) 380. 870. Darst. von Äthylenchlorothiocyanat und β-Chloräthansulfonsäure (James) 380. 870. Darst. von Äthylenchlorsulfocyanid und β-Chlorpropionsäure (James) 870.

β-Dipropylakrylsäure (Albitzky) 137.

Konstit. der α-Angelikalaktone (L. Wolff) 821.

Oxydation der Ölsäure (Saytzeff) 808.

β-Bromdichlorakrylsäure (Mabery und Nicholson) 41.

Äthenylglykolsäure (Lobry de Bruyn) 950.

Butyrolakton und α-Äthylbutyrolakton (Chanloraff) 88.

Laktone und Laktonsäuren (Fittig) 83. Konstit. der Terebinsäure und Teraconsäure (Frost) 84. Melilotsäure (Hochstetter) 84. Verh. des Valerolaktons und Isocaprolaktons gegen Wasser (Rühlmann und Fittig) 84. Cumarin, Cumaron, Orthocumarsäure, Verh. gegen Brom (Ebert) 84.

Linksdrehende Oxybuttersäure (Külz) 85.

Äthylester und Amid der Normal-γ-Oxyvaleriansäure (Neugebauer) 179. Neue Säure der Milchsäurereihe (Menozzi) 921.

Verh. der α-Methylpropyl-β-Oxybuttersäure beim Erhitzen (Jones) 86.

Abkömmlinge der Lävulinsäure (L. Wolff) 677.

Löslichkeit der Verbb. der Oxalsäurereihe (Henry) 117.

Schmelzbarkeit in der Oxalsäurereihe (Henry) 137.
Einw. von Salpetersäure auf zweibasische Säuren (Franchimont) 380.
Einw. von Fünffachchlorphosphor auf Succinylverbb. und Weinsäure (Kauder) 179.
Synthese einer Anilidobrenzweinsäure (Schiller-Wechsler) 809.
Traubensäure aus Fumarsäure und die Calciumsalze der vier isomeren Weinsäuren (Anschütz) 87.
Vinaconsäure (Fittig) 181. (Röder) 181.
Umw. von Laktonsäuren in Laktone (Erdmann) 450.
Spaltbare inaktive Äpfelsäure (Vant'Hoff) 452. Spaltung der von der Fumarsäure derivierenden Äpfelsäure (Bremer) 922.
Oxymaleïnsäure und Oxycitraconsäure (Scherks) 265.
Zerfall der Weinsäure bei Gegenwart von Glycerin in höherer Temperatur (Jowanowitsch) 811.
Umw. der Citronensäure in Pyridinverbb. (Behrmann und Hofmann) 181. Darst. der Acetondicarbonsäure aus Citronensäure (Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning) 745.
Mono- und Dibrombrenzschleimsäure (Canzoneri und Oliveri) 922.

Äther.

Einw. der primären Alkoholjodide auf Knallsilber (Calmels) 5. Einw. von Chlor auf Rhodanäthyl (James) 181. Additionsprodukt von Chlorwasserstoffsäure zu Äthylcyanid (Michael u. Wing) 947.
Abkömmlinge des symmetrischen Isodichloräthyläthers (Geuther) 86. Neue Reaktionen des Dichloräthers (Wislicenus) 87. Kontinuierliche Ätherbildung (Norton u. Prescot) 221. Haloidderivate des Äthyläthers (Henry) 427. Verunreinigung des Äthers (Boerrigter) 675. Ätherifikation durch Wechselzersetzung (Bertoni und Truffi) 869. Einw. der Wärme auf Äthylnitrat (Pratesi) 922.
Dichlorvinylmethyläther (Denaro) 898.
Zersetzung des Chlorkohlensäureesters durch Chlorzink (Ulsch) 88. Verb. von Essigäther mit Chlorcalcium (Allain-Le Canu) 181. Brenztraubensaurer Glycidäther (Erhart) 811. Einw. von Natriumalkoholaten auf Fumar- und Maleïnsäureäther (Purdie) 870. Chlorcarbonylsulfamil (Hugo Schöne) 899.
Äthylacetnatriumessigäther; Acetnatriumessigäther; Einw. von Natriumdisulfit auf Acetessigäther; Diacetyl- und Äthyldiacetylessigäther (Elion) 6. Einw. des Ammoniaks auf Acetessigester (Collie) 98. Acetessigäther (James) 120. Zur Geschichte des Acetylacetessigäthers (Geuther) 266. Succinylbernsteinsäureäther (Ebert) 677. Kondensation von Acetessigäther mit zweibasischen Säuren 822. Einw. von Zinkchlorid auf Acetessigäther (Canzoneri u. Spica) 869.
Einw. von Zinkäthyl auf das Benzoat des Propylenchlorhydrins (Morley und Green) 181. 342. Propylenchlorhydrin (Morley und Green) 181. 342.
Einw. von Chlorkohlenoxyd auf Glykolchlorhydrin (Nemirovsky) 299.
Einw. von Jodallyl und Zink auf Epichlorhydrin (Lopatkin) 222. Unters. der Fette (Dubois und Padé) 300. 872.
Perseït (Müntz und Marcano) 138.

Aldehyde.

Kondensation der Aldehyde mit zweibasischen Säuren (Fittig) 872.
Einw. der Metalle auf Chloralhydrat (Cotton) 101. Konservierung des Chloroforms (Regnauld) 138. Hydrat des Chloroforms (Chancel u. Parmentier) 138. Perkin'sche Reaktion in der Fettsäurereihe (Schneegans) 226. Löslichkeit des Chloroforms (Chancel u. Parmentier) 324. Darst. von Jodoform (Chem. Fabr. vormals E. Schering) 447. Einw. von Oxydationsmitteln auf Chloralhydrat (Cotton) 552. (Tanret) 745. Parachloraldehyd (Natterer) 812. Darst. von Jodoform (Chem. Fabr. vorm. Schering) 347. Einw. einiger Säurechloride auf Chloralallylat (Oliveri) 901.
Einw. von Zinkäthyl auf α-γ-Dichlorcrotonaldehyd (Natterer) 38. Bildung von Kondensationsprod. des Acroleïns (Lobry de Bruyn) 961.
Bildungswärme von Ammoniumglyoxaldisulfit (de Forcrand) 266. 275.

Ketone.

Isomerie der Ketone (Chancel) 51.
Einw. von Jodallyl, Jodbutyl und Zink auf Aceton (Schatzky) 183. Jodaceton (P. de Clermont und Chautard) 277. Entstehung des Acetons (G. Rosenfeld) 873. Kondensation von Aceton und Mesityloxyd mit den Amiden der Fettreihe (Canzoneri u. Spica) 901.
Synthese eines Ketons mittels eines Kohlenwasserstoffs der Acetylenreihe (Behal) 812.

Metallorganische.

Einw. von Zinkäthyl auf organ. Verbb. (Green) 327.

Amine, Amide, Imide, Phosphine und Sulfine.

Einw. von Halogenen auf die Salze von Trimethylsulfin (Dobbie u. Masson) 53. 182. 222. Oxyphosphinsäuren (Fossek) 88. Bildung von Tetramethylammoniumnitrat (Duvillier u. Malbot) 183.
Vanadate der Amine (Bailey) 138. Cholin im Hopfen (Griess und Harrow) 328. 553. Reduktion des Nitrodimethylamins (Franchimont) 381. Einw. von Kohlensäure auf Chlorkalium (A. Müller) 553. Darst. des Hydroxylamins (Divers und Shimidzu) 678. Einw. der Salpetersäure auf die

Amine, Amidosäuren und Amide (Franchimont) 873. Einw. von Kalium- und Natriumsalzen auf die Salze von Tetramethylammonium (A. Müller) 902.
Synthese von Trimethylamin (Williams) 118.
Verbb. des Diacetonamins m. Aldehyden (Antrick) 300.
Amide der Oxaladipingruppe (Henry) 382. Einw. von Methyljodid auf Asparagin (Michael u. Wing) 516.
Polymeres Dichloracetonitril (Weddige und Körner) 301. Normale Nitrile der Brenzweinsäure und Bernsteinsäure (Henry) 328. Flüchtigkeit der sauerstoffhaltigen Nitrile (Henry) 428. Säurenitrile (Nordmann) 452. Flüchtigkeit der gechlorten Nitrile (Henry) 553. Derivate des Kyanmethins (Keller) 705. Siedepunktsanomalien der chlorierten Acetonitrile (Bauer) 745.
o-γ-Dimethylchinolin und Synthese des Cincholepidins (Beyer) 877. Derivate des Dichinolylins (Ostermayer) 21. Synthese des α-Dichinolylins (Ostermayer und Henrichsen) 21. Collidin (Weidel und Pick) 119. Darst. von Oxychinolin- und Oxychinizinderivaten (Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning) 747. Darst. von Chinolinderivaten (Farbwerke, vormals Meister, Lucius u. Brüning) 747. Darst. von Pseudostyrilen (Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning) 748. Dichinolyle (O. W. Fischer) 823. Dimethyltoluchinolin (Pfitzinger) 962. β-Pyridintricarbonsäure (Voigt) 342.
Konstit. der als Umbildungsprod. der Citramide entstehenden Monocarbonsäuren des Pyridins (Behrmann) 359. Pyridintricarbonsäure (Böttinger) 748.

Kohlehydrate.

Polarimetrische Versuche mit einer Lösung von Baumwolle in Schweizer'scher Flüssigkeit (Béchamp) 184.
Stärkemehlanalysen (Tschirch) 119. Atherschwefelsäuren einiger Kohlehydrate (Hönig u. Schubert) 962.
Einw. von Bleiacetat auf Zucker (Rubner) 121. Milchzucker und Galaktose (Kent u. Tollens) 184. Inversion des Rohrzuckers (Moritz) 222. Der aus Agar-Agar entstehende Zucker (Bauer) 225. Einfluſs der Konzentration auf die spezif. Rotation von Invertzuckerlösungen (Burkhard) 343. Optisches Drehungsvermögen des Invertzuckers (Gubbe) 348. Rechtsdrehender Naturhonig (Amthor) 504. Zucker der Schneebeeren (Herrmann u. Tollens) 565. Raffinose (Scheibler) 679. (Pellet und Biard) 878. Inversion des Rohrzuckers (Spohr) 879. Darst. von Rohrzucker aus Stärke (Aubert und Girard) 927.
Optische Inaktivität der Baumwollcellulose (Béchamp) 53. Rotationsvermögen der Schieſsbaumwolle der Photographen (Béchamp) 53. Rotationsverm. der Cellulose-lösungen in Schweizer'scher Flüssigkeit (Levallois) 222. Optische Inaktivität der Cellulose (A. Béchamp) 428. Verb. des Ammoniaks mit Ammoniaksalzen (Pellizzari) 870. Nitrocellulosen (Guignet) 874.

Cyanderivate.

Abkömmlinge des Kyanäthins (Riess) 139. Wirkung des Chlorkohlensäureäthers auf d. stickstoffhaltig. organ. Verbb. (v. Meyer) 139. Kyanmethäthin (Riess u. E. v. Meyer) 222. Normale Cyansäure (Mulder) 222. 453. Einw. des Chloroxykohlensäureäthers auf Kaliumcyanat (Wurtz u. Henninger) 565. Melanurensäure (Striegler) 879.
Umwandl. von organ. Isocyanaten in Senföle (Michael u. Palmer) 139.
Pyridinabkömmlinge (Weidel u. Blau) 875.
Additionsprodukt des normalen Äthylcyanurats mit Cyanbromid (Mulder) 934.
Xanthin, Guanin und Hypoxanthin (Baginsky) 39.
Bildung der Kreatine und Kreatinine (Duvillier) 341.

Kohlensäurederivate.

Selenharnstoff (Verneuil) 119. Wärmebindung beim Lösen des Harnstoffs im Wasser (Rubner) 123. Einw. von Sauerstoff und Haloidsäuren auf Selenharnstoff (Verneuil) 504. Oxydationsprodukte des Kohlenstoffs durch Elektrolyse einer ammoniakalischen Ammoniaklösung (Millot) 879. Einw. von Äthoxallylchlorid auf Abkömmlinge des Harnstoffs und Guanidins (M. v. Stojentin) 880. Künstl. Harnsäure und Methylharnsäure (Horbaczewski) 647. Synthese von Körpern der Harnsäurereihe (Behrend) 679.

Reihe der aromatischen Körper.

Allgemeines.

Einw. des Kupferzinkpaares auf organ. Körper (Gladstone u. Tribe) 454. 748.

Kohlenwasserstoffe.

Beweis der Identität der beiden Orthostellen im Benzolkern (Lobry de Bruyn) 357. β-Benzolhexachlorid (Meunier) 454. Benzolhexabromid (Meunier) 748. Pikrylsulfonsäure (Willgerodt) 785. Gemischte Halogenbenzole (Willgerodt) 833.
Konstit. der Sulfinsäuren (Beckurts) 836.
Reduktionsprod. der Nitroazokörper und über Azonitrolsäuren (Janowsky) 326. 749.
Azobenzolthiosulfonsäuren und Azobenzolsulfinsäuren (R. Bauer) 681.
Drei Nitroparaxylole (Lellmann) 482.
Substitutionen in den Methylbenzolen (Colson) 963.
Darst. einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe (Silva) 358. Bildung des normalen Propylbenzols (de Silva) 568. (Wispek und Zuber) 568. Einw. von Chlor auf Camphercymol (Errera) 935.

Tetraphenyläthan, Bildung (Klein) 139.
Derivate des Triphenylcarbinbromürs (Allen und Kölliker) 184. Triphenylcarbinbromür (Kölliker) 454. Einw. von Wärme auf Benzylmesitylen (Louise) 881.

Phenole.

Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Phenole (Martinon) 223.
Diphtalyl (Graebe und Schmalzigaug) 384. Reten (Bamberger und Hooker) 705.
Rotwerden des Phenols (Hager) 120. Darstell. von Dinitrophenolsulfosäure (Beyer und Kegel) 175. Oxydation des Phenols mittels Nitrobenzol (Siegfried) 785. p-Bromorthoamidophenol (Schütt) 785. Bromamidophenole (Hölz) 786.
Aseptol (o-phenylschweflige Säure (Serrant) 569. 579.
Disulfone (Otto u. Dammköhler) 139. Einw. von phenylsulfinsaurem Natrium auf Methylenjodid (Michael und Palmer) 141.
Hochsiedende Phenole in Steinkohlen (K. E. Schulze) 184.
Gechlorte Chinone und Hydrochinone (Niemeyer) 580.
Darst. des Brenzkatechins (Meunier) 581.
Aus Hydrochinon in der Natronschmelze entstehende Körper (Barth u. Schreder) 53.
Resorcinfarbstoffe (Weselsky u. Benedikt) 54.
Pyrogallussäure- und Phloroglucinderivate (Albrecht) 455. Einw. von Pyrogallol auf Eisen- und Kupfersalze (Cazeneuve und Linossier) 708.
Chlorierung des Phloroglucins (Shenstone, Webster) 428. 593. Chlor- und Bromderivate des Phloroglucins (Hazura und Benedikt) 964.

Alkohole.

Neue Benzylverbindungen (Borgmann) 456.

Äther.

Einw. von Chlorcyan auf Amidophenetol (Berlinerblau) 141. Phenylsulfonessigäther (Michael und Palmer) 648. m-Phenetidin (Wagner) 786. Benzyläther bromierter Nitrophenole (Roll u. Hölz) 787.
Cyansaures Phenyl (Gumpert) 224. Einw. von Natriummercaptid auf Phenylester (Seifert) 837.
Verseifung der einfachen aromatischen Äther durch neutrale Körper (Colson) 6. Einw. von Phosphorperchlorid auf aromatische Äther (Colson) 21.
Naphtalfluoresceïn und Naphtaleosin (Terrisse) 184. Einw. von Phtalsäureanhydrid auf die sekundären Monamine (Piutti) 226. Thymolphtaleïn (Traub) 750.

Aldehyde.

Nitrobenzalmalonsäuren (Stuart) 184. 343.
Perkin'sche Reaktion (Fittig) 225. Phenylangelicasäure etc. (Slokum) 225.
Phenyloxypivalinsäure (Ott) 225. Verbb. des Benzaldehyds mit salzsaurem Anilin und Zinnchlorid (Elbers) 271.
Innere Kondensationen (Rössing) 593.
Darst. von Vanillin (Scheidel) 935.

Säuren.

Äthylenamidobenzoesäuren (Schiff und Parenti) 90. Darstell. von Anthranilsäure (H. Kolbe) 141. Darst. von Hippursäure (Baum) 595. Monochlormethylbenzol (H. Gautier) 596. Einw. von Phenol und Schwefelsäure auf Hippursäure (Zehenter) 786.
Herst. von Salicylsäure (R. Schmitt) 191.
Phenylessigsäure (R. Meyer) 516.
Derivate der Hydratropasäure und künstl. Bildung der Phloretinsäure (Trinius) 266.
Einw. von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure (R. Anschütz) 610. Kolbe'sche Salicylsäuresynthese (Schmitt) 750.
Konstit. der Dibromanissäure (Balbiano) 935.
m-Nitromandelsäure (Carl Beyer) 751.
Dehydracetsäure (Haitinger) 344. Phosphorsellinsäure (Schiff) 343.
Hydropiperinsäure (Weinstein) 185.
Synthese des Tannins (Hunt) 753.
Isuvitinsäure (Schreder) 345.
Einw. von Salpetersäure auf die Methylamide der Schwefelsäure (Franchimont) 384.
Synthese einer vierbasischen Säure und einer Isomeren der Acouitsäure (Schacherl) 752.
Oxydation der Kohle (Bartoli u. Papasogli) 22. Elektrolyse der Mellithsäure (Bartoli und Papasogli) 23. Phenylparamid (Hötte) 964.

Schwefelderivate.

Methylthiophen (Erdmann) 788.

Amine, Amide etc.

Diamine (Lellmann und Würthner) 479. Ein neues Nitrotoluidin (Lellmann und Würthner) 480. Ein neues Toluylendiamin (Lellmann) 481. Konstitution aromat. Diamine, Bestimmung derselben (Lellmann) 481.
Pseudocumenol und Pseudocumidin (Auwers) 881.
Cyananilin (Senf) 787. Cyanhydrine von Nitrosoverbindungen (Lippmann u. Fleissner) 839. Einw. von Formaldehyd auf Anilin (Pratesi) 898. Einw. nitroser Dämpfe auf *p*-Bromanilinnitrat (Oliveri) 936.
Nitramine, die von den Dialkyltoluidinen derivieren (Van Romburgh) 885. Verb. von Nitrotoluidinen gegen reduzierende Subst. (Gräff) 726. Unterscheidung von primären und tertiären Aminen (Van Romburgh) 839.
Chrysanilin (Fischer u. Körner) 54. Liebermann's Phenolfarbstoff (Lehmann und Petri) 483. Neuer grüner Farbstoff aus Benzylmethylanilin (Stebbins, jun.) 360. Benzylmethylanilin (Stebbins, jun.) 361.
Bildung von Pyridinderivaten (v. Pechmann und Welsh) 185. 361.

Hydrazine der Zimmtsäure (Fischer u. Tafel) 267. Verbb. der Hydrazine mit Keton- und Aldehydsäuren (Elbers) 270.
Derivate des *o*-Amidobenzamids (Weddige) 226.
Sulfinide (Remsen) 186.
Anilide der *o*-Phosphorsäure (Michaelis u. v. Soden) 726. Benzoïnanilid (Voigt) 787.
Benzoylierung aromatischer Phtalimide (Froehlich) 518.
Zersetzung des Benzonitrils mittels rauchender Schwefelsäure (Pinner) 141. Isocyansaures Phenyl (Gumpert) 936.
Azoverbindungen (Meldola) 56. 963.
Triphenylphosphin (Michaelis u. v. Soden) 726.

Cyanderivate.

Entschwefelung der Thioharnstoffe mit Quecksilbercyanid (Hefelmann) 884. Einw. von Chlorkohlensäureäther auf Phenyl- und Diphenylsulfoharnstoff (Seidel) 945.

Styrolgruppe.

Nitrierung von Zimmtsäurederivaten (Friedländer) 727. (Friedländer und Lazarus 778.
Nitrierung von *p*-Nitrozimmtsäure (Friedländer und Mähly) 728. Synthese der *p*-Oxymethyloxyphenylzimmtsäure (Valentini) 946. Derivate der Phenylzimmtsäure (Cabella) 946.
Einw. von Schwefelsäure auf Phenylcrotonsäuren (Erdmann) 271.
Sulfonsäuren des Phenylcumarins (Curatolo) 947.
Derivate des Zimmtaldehyds (Peine) 486.

Diphenylgruppe.

Bromderivate des Diphenyls, Tolylphenyls und Ditolyls (Carnelley u. Thomson) 612. 779.
Benzoylessigsäure (Perkin) 228. 302.
Kondensationsprodukte von Benzil mit Äthylalkohol (Owens u. Japp) 100. 614. Einw. von Aldehyden und Ammoniak auf Benzil (Japp u. Hooker) 138. Ammoniakderivate des Benzils (Henius) 613.

Indiggruppe.

p-Methylisatosäure (Panaotovic) 227. Ausscheidung des indigschwefelsauren Natrons (Mares) 587. Ermittelung der chem. Konstitution des Isatins (H. Kolbe) 302.
Isatosäure (E. v. Meyer) 302.
Benzylindol (Antrick) 308.

Terpene und Campher.

Terpene und ätherische Öle (Wallach) 303.
Krystallographische Beziehung der Terpentetrabromide (Hintze) 487.
Terpinol (Tanret) 487.
Camphoronsäure (Kachler u. Spitzer) 488. (Bredt) 100. Darst. von Camphinsäure (Cazeneuve) 789.
Monochlormonobromcampher und Isomeres davon (Cazeneuve) 361. Reduktion von Campher zu Borneol (Jackson) 520. Krystallographische Eigenschaften der substituierten Campherderivate (Cazeneuve u. Morel) 775. 841.
Camphansäure (Woringer) 186.

Naphtalin- und Anthracengruppe.

Haloidderivate des Naphtalins (Meldola) 614. 779.
Verseifung des Naphtylcyanids (Leone) 947.
β-Azoverbb. (Meldola) 56. Azonaphtalin (Nietzki u. Gall) 886. Derivate des Naphtolazobenzols (Margary) 947.
Fluoren (Hodgkinson) 361.
Derivate des Isodinaphtyls (Staub und Smith) 101.
Synthese des α-Naphtols (Fittig und Erdmann) 305.
Abkömmlinge der Naphtochinone (Korn) 791.
Darst. einer neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure (Dahl u. Co.) 843.
Synthese von Anthracenderivaten (Friedel u. Crafts) 779.
Additionsprodukte von Diketonen und Ketonen (Japp u. Miller) 57. 228. Derivate des Anthrachinons (A. G. und W. H. Perkin) 729. Einw. von Ammoniak auf Anthragallol (Georgievics) 964.

Weniger bekannte Körper.

Vincetoxin (Tanret) 187. Glykosidgruppe (Michael) 305. Isophloridizin (Hugo Schiff) 729.
Oxydation der Homonikotinsäure (O. de Koninck) 228. Chelidonsäure (Haitinger und Lieben) 488. Opionin (O. Hesse) 615. Humuskörper, aus Torf gewonnen (Sostegni) 616. Glycyrrhizin in Pflanzen (Schröder) 779. (Guignet) 779. Harzsäuren (Perrenoud) 886. Einw. von Fünffachchlorphosphor auf Mekonsäure (Hilsebein) 964. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Komensäure (Mennel) 964. Oxykomazin $C_{10}H_7N_3O$ (Krippendorf) 964.
Flüssiger Teil der Alkaloide von Lupinus luteus (Baumert) 23. Brucin (O. de Koninck) 57. Hydroprodukte der Cinchoninreihe (Weidel u. Hazura) 101. Morin (Benedikt und Hazura) 102. Synthese des Homochinins (Hesse) 103. Verh. von Leucin und Tyrosin zum Phosphoroxychlorid (Grimaux) 103. Leichenalkaloide (Schuchardt) 108. Ein Homologes des Chinolins (Beyer) 187. Bildung von Ptomainen bei der Cholera (Villiers) 187. Alkaloide der Brechnufs (Shenstone) 188. 363. Darst. des Pilocarpins (Bender) 188. Krystall. Alkaloid aus der Wurzelrinde von Punica Granatum (Bender) 188. Krystallographie des Bromstrychnins (Miers) 188. 362. Verh. des Lupinidins zu Äthyljodid (Baumert) 188. Dicinchonin (O. Hesse) 306. Leukomaïne (Gautier) 306. Geschichte der Alkaloide (O. de Koninck)

307. Coniingruppe (Hofmann) 362. Ptomaïne (Brieger) 362. Nucleïn der Weinkerne (Amthor) 363. Alkaloide der China cuprea (Paul und Cownley) 488. Cocaïn (Calmels und Gossin) 488. Erythroxylon, Cocain und Cocaïdin; Erythroxylin (Bender) 490. Isomeres des Chinolins (Hoogewerff und Van Dorp) 490. Käufliches Chininsulfat (Koppeschaar) 490. Condurangoglykosid (Vulpius) 493. Caffeïn (Schmidt und Schilling) 494. Wirks. Prinzip der Herbstzeitlose (Bender) 617. Bildung von Alkaloiden durch Einw. von Ammoniak auf Glykose (Tanret) 625. Einw. von Chlor und Jod auf Pilocarpin (Chastaing) 625. Einw. der Selenate und Selenite auf Alkaloide; neue Reaktion des Codeïns (Lafon) 626. Eiweifskörper der Kuhmilch (Sebelien) 627. Basischer Begleiter des Pilocarpins in den Jaborandiblättern (Harnack) 628. Neue Reaktion des Digitalins (Lafon) 629. 730. Papaverin (Goldschmiedt) 663. Eiweifskörper und die Koagulation der Kolloïde (Grimaux) 730. Alkylderivate des Pilocarpins (Chastaing) 788. Hopeïn 813. Benzoylekgonin (Skraup) 841. Darst. des Cocaïn (Squibb) 926. Pelletierin (v. Schröder) 103. Parachinanisol (Skraup) 965. Hydrobromapochinin (Julius) 964.

Bestandteile des Emmenthaler Käse (Röse und E. Schulze) 23. Amidosäuren bei der Zersetzung der Eiweifsstoffe durch Säuren (Schulze, Barbieri u. Bosshard) 58. 363. Eiweifsfäulnis (Skatolcarbonsäure) (E. u. H. Salkowski) 103. Kolloide (Wiedemann) 141. Eiweifs, Oxydation dess. (Loew) 308. Verh. der Eiweifsstoffe zu Salzen der Alkalien (Heinsius) 308. Oxydation des Eiweifs (Maly) 562. Gehalt des Caseïns an Schwefel und Bestimm. des Schwefels in Proteïnsubstanzen (Hammarsten) 385. Verh. des Serumalbumins zu Säuren und Neutralsalzen (Johansen) 386. Eiweifsstoffe des Kefir (Biel) 494. Eiweifskörper (A. Gautier) 629. Einfl. der Temperatur auf die Filtration von Eiweifslösungen durch tierische Membranen (Loewy) 730. Eiweifskörper der Frauenmilch und Kuhmilch (Dogiel) 793. Durch Einw. von Salzsäure aus den Albuminoïden entstehende Produkte (Horbaczewski) 887.
Crotonöl (Senier) 60. Eucalyptol (Jahns) 188. Ätherische Öle (Kulinsky) 307. Citronenöl (Bouchardat und Lafont) 780.
Weinfarbstoff und die roten Pflanzenfarbstoffe (Terreil) 730.
Arbutin (Claassen) 789.
Flüchtige und scharfe Bestandteile der Ranunculaceen (Beckurts) 776.

V. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Allgemeines.

Glykogen in den Pflanzen (Errera) 440. Chinarinden, Fett und Wachs daraus dargestellt (O. Hesse) 632.
Beziehung zwischen Atomgewicht und der physiologischen Funktion der chemischen Elemente (Sestini) 888.
Diastase in den Blättern (Brasse) 23. Degenerieren der Hefe (Hayduck) 48. (Bungener) 90. Ursprung der Mikrozymen u. Vibrionen (Béchamp) 166. Nitrifikation (Warington) 167. Mikroorganismen der Luft hoher Gegenden (v. Freudenreich) 199. Lebensfähigkeit der Mikrobenkeime (Duclaux) 200. 533. Einw. von Diastase auf rohe Stärke (Brasse) 201. Organismen, welche die Zymasen erzeugen (Béchamp) 201. Chemische Zersetzungen in Beziehung zu den Mikroorganismen (Frankland) 202. 401. Fäulnis und Gärung (Jugenkamp) 401.
Wirkungswert d. Antiseptika (Ratimoff) 310. Gärungsvorgänge im Munde (Miller) 439. Oxydation des Jods bei der natürlichen Nitrifikation (A. Müntz) 439. Natur der ungeformten Fermente (Loew) 460. Mikroben in den Filtern der Zuckerfabriken (Teixeira-Mendes) 505. Koagulierendes Ferment von Withania coagulans (Lea) 506. Einw. der Bernsteinsäurebakterie auf Rohrzucker (Teixeira-Mendes) 531. Einfl. des Sauerstoffs auf Gärungen (E. Buchner) 555. Vermeintliche elektive Gärung (Bourquelot) 531. (Maumené) 569. Nichtkrystallisierbare Produkte der Einw. von Diastase auf Stärke (Brown u. Morris) 569. 753. Identität der Diastase in den Lebewesen (Bourquelot) 681. Bildung der salpeterhaltigen Erden in den Tropen (Müntz u. Marcano) 682. Zusammens. u. Gärung des Invertzuckers (Bourquelot) 682. Oxydationen und Reduktionen durch Mikroorganismen im Boden (Müntz) 684. Selbstgärung der Hefe (Lehmann) 684. Elektive Gärung des Invertzuckers (Leplay) 795. Brotgärung (Girard) 796. Gummiferment (Wiesner) 825. Natur des Invertzuckers und die elektive Gärung (Maumené) 888. Spaltpilze (Kehrer) 940.
Ammoniakferment (Ladureau) 24. Spaltungsprodukte der Bakterien (Brieger) 60. Verwesungsvorgänge (Zillner) 142. Einfl. des Sonnenlichts auf Mikrobenkeime und Micrococcen (Duclaux) 166. 794. Eiweifsfäulnis (E. Salkowski) 570.

Pflanzenchemie.

Bestandteile der Pflanze.

Peptongärung (Marcano) 24.
Glykogen in der Bierhefe (Errera) 685. Oxalsäure in der Vegetation (Berthelot u. André) 709. Reservestoffe der Pilze (Errera) 753.
Suberin aus Quercus Suber (Kügler) 62.
Verschiedener Resistenzgrad im Protoplasma (Loew) 245. Leucin und Tyrosin in der Melasse (v. Lippmann) 307. Allantoin, Hypoxanthin und Guanin in Pflanzen (Schulze u. Bosshard) 556. Glutamin in Zuckerrüben (Schulze u. Bosshard) 753.
Farbstoff grüner Blätter (Wegscheider) 168. Verbb. des Chlorophylls (Guignet) 245. Farbstoffe d. Blätter (Arnaud) 277. Verfahren den grünen Farbstoff d. Blätter aus Rohlaugen zu entfernen (Tschirch) 842. Krystallisiertes Xanthophyll (J. Reinke) 842.
Säuregehalt des Pflanzensaftes (Krauss) 8. Gerbstoffe (Fridolin) 62. Alkaloidgehalt der Lupinen (Hiller) 309. Amygdalin und Laurocerasin (E. Lehmann) 570.
Chem. Zusammens. des Blütenstaubes der Haselstaude (v. Planta) 25. Antwort auf Leplay's Prioritätsreklamation über die Salpeterbildung (Berthelot u. André) 65. Bildung der Pflanzensäuren in Zuckerrübe und Mais (Leplay) 65. Bildung von stickstoffhalt. Subst. und Salpeter in Zuckerrübe und Mais (Leplay) 65. Vegetation der Zuckerrübe (Leplay) 65. Unters. von Mehl (Schuschny) 71. Skelett der Pflanzen (Fremy und Urbain) 123. Samen der Baumwolle (Sacc) 125. Unters. über das Mehl (Balland) 246. Weizen- u. Roggensamen (Richardson) 330. Gehalt und Zunahme der Sinapis alba an Trockensubstanz (Hornberger) 401. Bestandteile von Illicium religiosum Sieb (Eijkman) 440. Über die Vegetation: die Carbonate in den lebenden Pflanzen (Berthelot u. André) 649. Vegetation (Berthelot und André) 842. Kürbissorten (Ulbricht) 904. Blütenstaub der gemeinen Kiefer (v. Planta) 942. Tabaksblätter (Niederstadt) 942.

Pflanzenphysiologie.

Wärmewerte der Nährstoffe und Körperbestandteile (Stohmann) 25. Über Keimung (Duclaux) 142. Schicksal des Schwefels beim Keimen der Erbsen (Tammann) 557. Amidbildung bei der Keimung im Dunkeln (Schulze und Flechsig) 755. Bildung von Sulfaten in keimenden Erbsen (Schulze) 826. Wirk. der Blausäure auf Samen (Schär) 826. Einw. von Salzlösungen auf den Keimungsprozefs (Jarius) 904.
Respiration der Pflanzen (Phipson) 125. Wirk. des Lichtes auf das Chlorophyll (Timiriazeff) 330. (Reinke) 505). Veränderungen der Respiration mit der Entwicklung der Gewächse (Bonnier u. Mangin) 401. Emission von Kohlensäure und Absorption von Sauerstoff in Blättern (Deherain und Maquenne) 538. (Schlösing) 534. Aufnahme des atmosphärischen Stickstoffs durch die Pflanzen (Atwater) 535. Respiration der Pflanzen (Bonnier u. Mangin) 581. Chemische Wirk. des Lichtes (A. Vogel) 756. Mycorrhiza und Symbiose (Frank) 826. Beobachtung der Assimilation und Atmung der Pflanze (Kreusler) 827.
Zuckerbildung in der Zuckerrübe (Girard) 26. Bildung von Cyanwasserstoffsäure im Pflanzenreich (Jorissen) 246. Stärkebildung in den Blättern des Weinstockes (Cuboni) 582.
Nahrungswert des Getreidekorns (Girard) 148.

Agrikulturchemie.

Düngerfälschung (Kirchner) 26. Kalihaltige Düngemittel in der Bretagne (Lechartier) 26. Eisensulfat als Düngemittel (Griffiths) 67. 264. Stickstoff in künstl. Düngern (Ostersetzer) 127. Feuergefährlichkeit von Mischungen aus Superphosphat und Chilisalpeter 128. Veränderungen und Wirkungen des Rieselwassers (J. König) 525. Düngewert des eingedickten Osmosewassers (A. Gawalovsky) 535. Konservierung des Stickstoffs im Dünger 782. Fabrikation des Knochenmehls (J. König) 799. Phosphatguano (Niederstadt) 828. Fixation des freien atmosphärischen Stickstoffs durch Thonboden (Berthelot) 904.
Permeabilität des Bodens für Luft und Wasser (Welitschkowsky) 168. Einfl. der physikal. und chem. Eigensch. des Bodens auf die Verdunstung (Eser) 331. Verh. des Bodens zum Wasser (Hellriegel) 331. Ackerboden (Lawes und Gilbert) 507. Stickstoffhaltige, organische Körper in der Ackererde (Loges) 889. Verwitterung der Sandsteine (Stoklasa) 904.
Kulturversuche mit Zuckerrüben (W. u. H. Brandes) 67. Einfl. der Unkräuter auf das Wachstum der Kulturpflanzen (Wollny) 332. Einfl. mineral. Substanzen auf das Wachstum der Zuckerrübe (Corenwindev) 507. Anbauversuche mit Sorghum saccharatum (Troschke) 711. Zuckerrüben und Phosphate (Ladureau) 711. Analyse von Lupinen, Bohnen und Maissorten (Flechsig) 904.
Veränderung des Grünfutters beim Aufbewahren (Richardson) 67. 246. Verluste ber Futtermittel beim Aufbewahren im Silo (Kellner) 143. Entkörnte Maiskolben als Futter (Sestini u. Dicocco) 583. Veränd. der Futtermittel beim Einsäuern in Mieten (Kellner u. Sawano) 584. Bestimm. des Futterwertes beim Heu (Schindler) 781. Unters. von Futtermitteln (Emmerling) 828.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Häminkrystalle (Feldhaus) 9. Methämoglobin (Jäderholm) 143. Gehalt des Blutes an Zucker (Otto) 246. Neue Reaktion auf Kohlenoxydhämoglobin (Zaleski) 346. Blutfarbstoff (Nencki und Sieber) 440.
Anorgan. Bestandteile des Muskels (Bunge) 90. Leichenwachs (Zillner) 441.
Vergleichende Knochenuntersuchungen am Skelett eines Vogels (Hiller) 309.
Niererphysiologie (Dreser) 168. Pathologische Säure im Harn von Diabetikern (Stadelmann) 168. Enthält der Harn Cystin? (Stadthagen) 346. β-Hydroxybuttersäure aus diabetischem Harn (Deichmüller, Szymansky u. Tollens) 346. Phenacetursäure im Harn (Salkowski, E.) 401. Zur Kenntnis des Pferdeharns (Salkowski, E.) 402. Kupferoxyd reduzierende Substanzen des normalen Harns (Flückiger) 402. Pepsin und Trypsin im menschlichen Harn (Sahli) 535.
Tierisches Gummi, ein normaler Bestandteil im menschl. Harn (Landwehr) 570. Ein durch Essigsäure fällbarer Körper im Harn (Müller, F.) 597. Farbige Derivate der Nebennierenchromogene (Krukenberg) 842. Albumin im Harn der Leichen (Vibert und Ogier) 904. Flüchtige Fettsäuren im Harn (Jaksch) 905.
Methode, das Gehirn chemisch zu erforschen (Baumstark) 346.
Alkophyr (Brücke) 905.
Frauenmilch (Leeds) 91. Grad der Milchentrahmung durch Zentrifugen (Siewert) 91. Milchkontrolle (Vieth) 143. Milchzucker-Entwicklung (Merz) 143. Untauglichkeit des Cremometers (Gerber) 143. Kuh-, Ziegen- und Schafbutter (Schmitt) 144. Reaktion der Milchasche auf Pflanzenfarben (Vieth) 309. Zusammensetzung von Stutenmilch und Kumis (Vieth) 332. Caseïn und Labfermentwirkung (Eugling) 403. Trennung des Caseïns vom Albumin in der menschlichen Milch (Biedert) 403; (Hoppe-Seyler) 536. Milch der Kühe und Ziegen (Vieth) 756. Konstitution der Milch (Schischkoff) 906.
Chemischer Bau kontraktiler Gewebe (Krukenberg und Wagner) 168.

Tierphysiologie.

Ernährung der Mikroben (Pasteur) 142. Stoffwechsel von fünf Kindern im Alter von 5—15 Jahren (Cammerer) 144. Einfl. des Aschehungers auf den Tierkörper (Forster) 168. Tierischer Stoffwechsel (Simanowsky) 168. Resorption und Assimilation der Nährstoffe (Hofmeister) 247. Synthesen im tier. Organismus (Nasse) 247. Gröfse des Eiweifsumsatzes bei den Menschen (Pflüger u. Bohland) 507. Chem. Studien über die Entwicklung der Insekteneier (Tichomiroff) 557. 829. Welchen Einfluss übt die Schwerkraft auf die Teilung der Zellen (Hertwig) 583. Verwertung der Cellulose im tier. Organismus (v. Knieriem) 598.
Aufnahme von Sauerstoff bei erhöhtem Prozentgehalt dess. in der Luft (Lukjanow) 10.
Rhodanharne (Bretet) 91.
Ausscheidung der Oxalsäure durch den Harn (Mills) 144. Modus der Harnstoffausscheidung beim Menschen (Genth) 248. Ausscheidung des Zuckers im Harn nach Genufs von Kohlehydraten (Müller, W.) 507.
Beziehungen des Ammoniaks zur Glykogenbildung in der Leber (Röhmann) 26. Einfl. einiger Salze auf Verdauungsvorgänge (Pfeiffer) 26. Kalkresorption im Tierkörper (Forster) 168. Verh. der Gallensäure zum Leim und Leimpepton (Emich) 333. Die durch Magensaft unlöslich bleibenden stickstoffhaltigen Subst. der Nahrungs- und Futtermittel (Stutzer) 403. Pepsin (Sundberg) 404. Verdaulichkeit von Fischfleisch im Magensaft (Chittenden und Cummins) 442. Verhalten tertiärer Alkohole im Organismus (Thierfelder und v. Mering) 536. Verdaulichkeit der Käsesorten (v. Klenze) 537. Einfl. der Galle auf Stärke- und Proteïnverdauung (Chittenden und Cummins) 653. Einfl. der Genufsmittel auf die Magenverdauung (Ogata) 665. Wirk. des Liebig'schen Fleischextrakts (Lehmann) 665. Resorption des Fettes (Landwehr) 756; (Munk) 829. Resorption im Darmkanal (Leubuscher) 757. Verdaunng des Pferdes (Ellenberger und Hofmeister) 829. Einfl. des Alkohols und der Salicylsäure auf die Magenverdauung (E. Schütz) 843. Verh. des Elastins bei der Pepsinverdauung (Horbaczewski) 843.
Assimilation des Eisens (Bunge) 91. Säurewirkung der Fleischnahrung (Auerbach) 91. Wirk. des Phenylhydrazins auf den Organismus (Hoppe-Seyler) 91. Hauptsitz der aromat. Verbb. im Säugetierkörper (Andeer) 127. Wismutwirkung (Israel) 127. Verh. der Skatolcarbonsäure im Organismus (Salkowski, E.) 127. Therapeutische Bedeutung von Sauerstoff und Ozon (Filipow) 169. Wirkung ozonisierter Luft auf das Gehirn (Binz) 169. Physiol. Wirk. von Brucin und Bromstrychnin (Brunton) 248. Chlorsaures Kali (v. Mering) 249. Giftigkeit der Phosphorsauerstoffverbb. (Schulz, H.) 249. Giftwirkung des Hydroxylamins (Loew) 249. Hutpilze (Boehm) 249. Wirkung des Cholins und des Muscarins (Boehm) 251. Physiolog. Wirkung des β-Collidinhexahydrürs oder Isocicutins (Bochefontaine und de Koninck, O.) 333. Schicksal des Cysteïns und Entstehung der Schwefelsäure im Tierkörper (Goldmann) 404. Inhalation von Methylchlorid und Methan (Regnauld u. Villejean) 406. 538. Evonymin (Romm) 442. Kraftvorräte der Nahrungsstoffe (B. Danilewsky) 538. Wirk. des Strychnins (Falck) 538. Fettbildung und Fetttransport bei Phosphorintoxikation

(Leo, H.) 557. Convallaria majalis (Friedländer) 829. Einw. von Quecksilber auf den tier. Organismus (Jablonowski) 829. Neurin (Cervello) 829. Einfl. des Caffeïns auf Herz und Gefäßapparat (Wagner, R.) 707. Physiolog. Wirk. der Rubidiumsalze (Richet) 907.
Verdaulichkeit von Futtermitteln (Kellner) 599.

Konservierung.

Konservierung von rohem Fleisch (Robert) 255. Mittel gegen Schimmelbildung (Vollmar) 699. Konservierung und Einbalsamierung von Leichen (Sauter) 700. Zusatz von Salicylsäure zum Bier (Breslauer) 443.

Medizinische Chemie.

Die neueren Antipyretica (Lehmann) 11. Geruch und toxische Wirkung des Kommabacillus (Nicati und Rietsch) 92. Therapeutische Wirkung des Natriumnitrils (Fuchs) 11. Toxikologische Beiträge (Hess und Luchsinger) 92. Thallin 107. Wirks. Bestandteil der Sennesblätter (Stohmann) 251. Wirk. des Digitalins und Helleboreïns (Van der Heide) 251. Wertbestimmung der Pepsinpräparate (Stutzer) 310. Zusammens. von Harn und Blut bei der Cholera (Pouchet) 443. Atropinvergiftung (Feddersen) 444. Kohlensäuregehalt des Blutes beim Fieber (Minkowski) 444. Phosphorvergiftung (Eiseck) 444. Wirk. der Caffeïnsalze bei Herzkrankheiten (Glupe) 444. Bildung von Alkaloiden bei Krankheiten (Villiers) 406. Pathologische Harne (Villiers) 507. Chloroformierungsapparat (Bert) 599. Kefir (Neuss) 599. Desinfizierende Wirkung der wässerigen Carbolsäurelösungen (Gärtner u. Plagge) 665. Tierisches Pepsin (Schade) 734. 761. Alkaloidähnliche Substanz aus der Koch'schen Nährgelatine (Pouchet) 755. Blutserumquecksilber (Bockhardt) 762. Stickoxydulsauerstoffanästhesie (Döderlein) 830. Jodol (Vulpius) 894; (Wolff) 956.

Hygieine.

Schwemmkanalisation und Wasserversorgung von Breslau (Hulwa) 11. Spüljauchenreinigung durch Torffiltration (Müller, A.) 11. Hygieinisches Institut der Budapester Universität (v. Fodor) 70. 170. 507. Medizinal- und Sanitätswesen von Berlin (Pistor) 92. Verbesserung der Luft in Wohnräumen (Wolpert) 144. Wasserfiltration (Hesse, W.) 169. Kanalisation (Soyka) 174. Filtrierapparate (Neuenburg) 251. Selbstreinigung natürlicher Wässer (Emich) 333. Reinigung der Abflüsse der Zuckerfabriken (Cohn, Degener u. Maercker) 413. Hygieinisches Institut in München (Emmerich u. Sendtner) 444. Reinigung des Wassers durch Lüftung (Leeds) 448. Elektr. Beleuchtung des kgl. Hof- und Nationaltheaters in München (Renk) 507. Schädigung der Fischzucht durch Abwässer (Weigelt, Saare und Schwab) 508. Bleirohre der Wasserleitungen (Steiner) 524. Zerstörung des Holzes durch den Hausschwamm (Wagner, A.) 538. Beziehungen der antiseptischen Wirkungen zur chemischen Konstitution (Duggan) 600. Relative Feuchtigkeit und ihre Wirk. auf den Menschen (Reinhard) 666. Trinkwassertheorie und Choleraimmunität des Fort William in Calcutta (Pettenkofer) 666. Berliner Leitungswasser (Wolffhügel) 755. Alkaloide in alten Mehlen (Balland) 937. Milchkontrolle 937.
Aseptol (Weigelin) 335. Darst. von wässerigen Kohlenstofflösungen etc. (Müller-Jacobs) 365.

Pharmazeutische Chemie.

Kaliumbromide (Coblentz) 11. Krystallwasser im käufl. Chininsulfat (Parsons) 11. Manaca (Lenardson) 11. Cocaïn (Merck) 46. 669. Bestandteile und Wirkung des Mutterkorns (Kobert) 66. Käufl. Carbolsäuren (Casthelaz) 93. Liquor Ferri sesquichlorati etc. (Poleck) 93. Feststellung des Zuckergehalts der Sirupe (Baelde) 144. Fleischpeptone (Kochs) 145. Hedychium spicatum (Tresh) 145. Mentholstifte (Migränestifte) (Leuken) 176. Quinetum (Rehsteiner) 252. Prüfung des Secale cornutum (Koster) 320. Ostasiatische fette Öle (Holmes) 508; (Davies) 508. Alkaloide der Quebrachorinde (Hoffmann) 666. Cocaïn 669. Chinetum (de Vrij) 755. Eisenpeptonat (Robin) 755. Cocaproduktion und Handel (Squibb) 766. Chininum tannicum (Schwarz) 830. Westafrikanische Drogen (Krieger) 940. Keratin zum Überziehen der Pillen (Gissmann) 975. Atropa Belladonna (Kunz) 940.

VI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Spezielle Mineralogie.

Amazonenstein (Page) 93. Apatit (Rowan) 93. Blauer Quarz (Robertson) 93. Fluorapatite (Ditte) 93. Mineralanalysen (Dunnington) 93. Pinit (Reese) 93. Kieselerde (Mac Kelvay) 94. Paramorphose des Pyroxans zu Hornblende in Felsen (Williams) 94. Cassiterit (Bruce) 93. Chrysotil (Serpentinasbest) (Smith) 203; (Terreil) 279. Mineralien aus Grönland (Lorenzen) 203. Unterschied krystallinischer und anisotroper Strukturen (v. Ebner) 203.

Besondere Arten des Vorkommens von Gold in Brasilien (Derby) 278. Brasilianische Mineralien (Derby) 278. Colemanit (Jackson) 278. Mineralogische Notizen (Hidden) 278. Natürlich vorkommende Uranate (Blomstrand) 278. Neuer Tantalit-Fundort (Schaeffer) 278. Zerfall des Quarzits (Dana) 278. Pyroelektrizität des Topas (Friedel u. Crafts) 279. Vanadinsäurehaltige Bleierze aus Argentinien (Websky) 311. Andesin von Trifail (Maly) 406. Vulkanischer Ursprung der Borsäure (Dieulafait) 406. 539. Mineralogische Notizen (Smith) 538. Quecksilber im Alluvium von Louisiana (Wilkinson) 538. Künstl. Darst. der Mineralien (Gorgeu) 539. Synthese von Anorthit (Meunier) 539. Künstl. Darst. des Strengits (de Schulten) 584. Zirkon (Linnemann) 666. Diagnose der Zeolithe (Lacroix) 686. Künstl. Brochantit (Atanasesco) 686. Darst. von kryst. Magnesium- und Kadmiumhydrat (de Schulten) 687. Isomorphe Silikate (Rammelsberg) 687. Magnesiumcalciumcarbonat (Gautier) 687. Vesuvische Humite (v. Wingard) 687. Ein merkwürdiges Goldvorkommen 697. Hanksit (Hidden) 907. Absorptionserscheinungen in Zirkonen (Linnemann) 907. Gruppe des Skapoliths (Rammelsberg) 907.

Geologische Chemie.

Anw. der Gesetze der Thermochemie auf die geologischen Prozesse (Dieulafait) 907.

Gesteine.

Fulgurite (Diller) 94. Kaolinlager Rufslands (Weinberg) 311. Klassifikation der Erzlagerstätten (v. Groddeck, A.) 539.

Anthracide.

Ozokerit (Smith) 94. Entstehung der Petroleumlagerstätten im Elsafs (Andreae) 447. Ursprung des Bitumens (Zincken) 688.

Luft und Gase.

Natürliches Gas (Metcalf) 573. Das natürliche Gas in den Ver. St. (Hay) 764.

Meteoriten.

Meteoreisen von Michita County, Texas. (Mallet) 94. Neuer Meteorit (Eastman) 94. Meteoreisen von Coahuila in Mexiko (Lupton) 279. Meteoreisen von Lenarto (Williams) 298.

VII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Reagenzien und Apparate.

Jodgalläpfeltinktur als Reagens (Schweissinger) 26. Lackmoid als Indikator (Traab) 279. Verh. der Jodsäure als Indikator (Furry) 280. Indikatoren (Thomson) 386. Phenolphtaleïn in der Mafsanalyse (Léger) 458. Lösungen für die Mafsanalyse von bestimmtem Prozentgehalt (Pflüger) 459. Wirk. des Rubidium- und Cäsiumchlorids auf den quergestreiften Muskel des Frosches (Harnack und Dietrich) 459. Dimethylamidoazobenzol als Indikator (Fischer, B. und Philipp) 689. Reagenzien für das analyt. Laboratorium (v. Wollny) 689. Sulfocarbonat als Ersatz für Schwefelwasserstoff bei Prüfung der Arzneikörper (Hager) 689. Zwei neue Indikatoren (Engel u. Ville) 758. Sulfocarbonate des Ammoniums und Kaliums in der qualit. und quant. Analyse (Hager) 830. Titration mit Lackmoid als Indikator (Burkhard) 830. Verfälschung des Phenolphtaleïns (Guyot) 830. Liquor thioticus seu sulfuratus Fällung der Metalle als Sulfide (Hager) 923. Verwendung der Sulfocarbonate und Sulfocarbaminate des Ammoniums an Stelle des Schwefelwasserstoffs (Hager) 923. Neue Fehling'sche Lösung (Schmiedeberg) 960. Fehlerquelle des Apparates zur Bestimm. der Kohlensäure (Scheibler) 145. Analyt. Operationen und Apparate zum Fällen von Niederschlägen (Wollny) 204. 406. Bürette für alkalimetrische Best. (Ducretet) 229. Durchbohrte Objektträger (Krause) 229. Neues Saccharimeter (Trannin) 229. Apparat zur Bestimmung der Äquivalente (Morse und Keiser) 280. Neuer Extraktionsapparat für Rübenbrei (Stockbridge) 280. Alkalische Reaktion des Glases (Wartha) 386. Nachflufsbürette (Gawalovski) 558. Neue Anw. des Nitrometers (Lunge) 690. Titrierapparat für Zuckerfabriken (Burdon) 759. Butteraräometer (Königs) 830. Apparat zur Bestimmung des Harnstoffs (Gerrard) 831.

Elementaranalyse.

Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, ihren Oxyden und Chloriden, mit Chlor und Sauerstoff (Schlegel) 104. Bestimm. der Halogene organ. Körper (Zulkowsky und Lepez) 105. Verbrennung von Kohlehydraten durch Chromsäure (Cross u. Bevan) 924. Verbrennung von Gasen (Ehrenberg) 923.

Gasanalyse.

Nitrometer (Allen) 520.

Bodenanalyse.

Analyse der Ackererden (Knop) 12.

Wasseranalyse.

Unters. von Brunnenwasser (Neuhöffer) 459. Unters. des Selterswassers (Knoll) 691.

Mafsanalyse.

Titrierungen mit Kaliumpermanganat (Lenz) 105. Kaliumtetraoxalat als Urmafs für die Mafsanalyse (Ulbricht) 459. Einw. von Kaliumhypermanganat auf unterschwefligsaures Natron (Gläser) 521. Einw. von Kaliumpermanganat auf unterschwefligsaures Natron (Hönig) 713.

Mikroskopische Analyse.

Anw. von Styrax und Liquidambar statt Canadabalsam (Heurck) 231. Färberei zu mikroskopischen Zwecken (Gierke) 231.

Analyse anorganischer Verbindungen.

Einfaches Aufschliefssalz (Holthoff) 105.

Metalloide.

Bestimm. kleiner Mengen Schwefelwasserstoff in Gasgemengen (Osmond) 281. Bestimm. der schwefligen Säure in Wein (Haas) 281. Bestimm. des Schwefels in vulkanis. Kautschuk (Unger) 395. Bestimm. des Schwefels im Proteïnstickstoff (Loew) 460. Quantit Trennung von Tellur und Selen (Divers und Shimosé) 460. 634. Bestimm. des Schwefels in Stahl, Eisen und Gufseisen (Peter) 691.

Nachw. von Jod, Brom und Chlor (Hart) 281. Reaktion zur Unterscheidung der Chloride, Bromide, Jodide des Natriums und Kaliums (Hager) 315. Brom und Chlor quantitativ zu scheiden (Berglund) 386. Chlor neben Brom zu bestimmen (Berglund) 386. Bestimm. von Halogenen in aromatischen Verbb. (Kinnicutt und Sweetser) 460. Diphenylamin als Reagens auf freies Chlor (Hager) 588. Nachw. von Chloriden (L. L. de Koninck) 691. Mafsanal. Bestimmung des Chlors (Bohlig) 692. Naphtol als Reagens auf Chlor und Brom (Hager) 692. Volumetr. Bestimm. des Chlors (Biscara) 880. Fällung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers (R. Schneider) 924.

Nachw. von Jod (Brito) 27. Trennung von Jod und Brom (Schweissinger) 105. Bestimm. des Jodkaliums durch Eisen (Falières) 602. Jodanalyse (G. Weifs) 634. 712. Nachw. und Bestimm. des Jods (Cook) 281. 759. Bestimm. von Jodiden (Teed) 843.

Bestimm. des Fluors (Tammann) 693.

Bestimmung des Cyans in Gasgemengen (Jacquemin) 460.

Bestimm. des Stickstoffes im Harn (Pflüger und Bohland) 67. Bestimm. des Stickstoffs (Kreusler) 105. 171. Apparat zur Bestimmung von Stickstoff (Dabney und van Herff) 145. Verh. stickstoffhaltiger Subst. gegen Amide (Kreusler) 171. Apparat zur Bestimm. des Stickstoffs (Gattermann) 231. Stickstoff, Bestimm. nach Kjeldahl (Czeczetka) 282. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl (Bosshard) 386. Modifikation der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode (Wilfarth) 17. 113. Bestimm. des Stickstoffs im menschlichen Harn (Pflüger und Bohland) 461. Rasche Bestimm, des Stickstoffs in Pflanzen (Houzeau) 584. Bestimm. von Stickstoff (Reitmair und Stutzer) 693. (Pfeiffer und Lehmann) 693. (Stebbins) 585. Stickstoff des Ammoniaks und der natürlichen Amide (Longi) 585. Digestionsofen zur Stickstoffbest. nach Kjeldahl (Kreusler) 693. Bestimm. des Stickstoffs im Dünger (Reitmair) 843.

Bestimm. der Salpetersäure (Longi) 105; (Kreusler) 171. Diphenylamin und Phenol als Reagenzien (Hager) 586. Naphtol und Schwefelsäure als Reagens (Hager) 693. Nachw. von Salpetersäure (Grandval und Lajoux) 694.

Bestimm. von Kohlenstoff in Phosphor (Graves) 105. Bestimm. der zurückgegangenen Phosphorsäure (Mohr) 105; (Petermann) 387; (Glaser) 387. Mafsanalyt. Bestimm. der Phosphorsäure (Bongarts) 106. Bestimm. von Phosphorsäure in Eisenerz (Bernhardt) 145. Bestimm. der Phosphorsäure in Düngemitteln (Wells) 282. Bemerkungen zur Arbeit Karl Mohr's (Glaser) 387. Bestimm. der Phosphorsäure (Glaser) 387; (Meineke) 522; (Joulie) 845. Bestimm. der Phosphorsäure in Düngephosphaten (Aubin) 600. Bodenlösliche Phosphorsäure (Thomson) 713. Einw. der Fette und Fettsäuren auf die Mitscherlich'sche Reaktion (Jeserich) 844. Mitscherlich'sche Phosphorreaktion (Seubert) 854. Bestimm. des Phosphors in Pillen (Frazee) 845.

Arsenprobe (Beckurts) 106. Arsennachweis (Hager) 232. Unters. arsenhaltiger Gegenstände (Atterberg) 600. Kolorimetrische Bestimm. des Kohlenstoffs im Stahl (Hunt) 75. Bestimm. des Graphits in Mineralien (Mackintosh) 388. Bestimm. von Kohlenstoff in Eisen und Stahl (Särnström) 234; (Turner) 713; (Gintl) 924; (Clerc) 924. Bestimm. der Carbonate und Dicarbonate (Engel und Ville) 758.

Malerei der Alten (Donner) 896.

Titrieren der Borate (Joly) 164. 741.

Apparat zur Bestimm. des Wasserstoffsuperoxyds (Martinon) 232.

Metalle.

Bestimm. der Metalle als Sulfide (Divers und Shimidzu) 462. Quantitat. Ermittel. der Basen ohne Schwefelwasserstoff (Eyster) 713. Analyse des Ammoniakniederschlages (Bloxam) 942.

Bestimm. der Alkalien in Silikaten (Chatard) 106. Unters. von Bromkalium auf Chlorgehalt (Weigle) 145. Titrieren des Jodkaliums (Charles) 462. Volum. Bestimm. des Kaliums (Dubernard) 951.

Prüfung von Natrium bicarbonicum (Beckurts) 106.

Trennung der Thonerde von Eisenoxyd (Vignon) 282.
Reinhardt's Eisentitriermethode mit Chamäleon 233. Bestimm. von Eisen und Aluminium (Kretschmar) 952.
Bestimm. des Eisens (Hood) 106. Bestimm. des Sauerstoffs im Stahl (Troilius) 234. Bestimm. kleiner Mengen Eisen (Thomson) 522. 759.
Abscheidung des Zinks von Metallen (Hampe) 603. Bestimm. des Wertes von Zinkstaub (Morse) 713.
Fällung des Mangans mit Brom (Holthof) 67. Bestimmung des Mangans (Schlagdenhauffen) 146. (Osmond) 284. (Kalman u. Smolka) 235. (Diehl) 713. (Hampe) 714. Neue Methode der Maſsanalyse (Charpentier) 715.
Analyse des Neusilbers (Moore) 759.
Bestimm. von Zinn in Zinnhärtlingen (R. Fresenius u. Hintz) 760. Bestimm. des Platins nach d'Arcet (Van Riemsdijk) 952.

Analyse organischer Verbindungen.

Elektrolytische Bestimm. des Bleies (Tenney) 27. Dokimastische Bleiprobe auf nassem Weg (Rössler) 67.
Apparat zur elektrolyt. Bestimm. des Kupfers (Foote) 390. Trennung des Kupfers und Kadmiums (Behal) 603.
Bestimm. des Cadmiums (Carnot u. Proromont) 717.
Trennung der Metallchloride im Salzsäureniederschlag (Barnes) 282.
Trennung des Titans von Niob und Zirkon (Demarçay) 283. Neue Reaktion auf Titansäure (R. Fresenius) 760.
Refraktometer in der Bieranalyse (Skalweit) 27. Rasche Bestimm. der Trockensubstanz von Flüssigkeiten im Vakuum (Peter) 236. Bestimm. des Krystallwassergehaltes in organ. Verbb. (Ostermeyer) 603. Bestimm. der Halogene organischer Körper (Zulkowsky) 953.
Neue Eiweiſsreaktion (Axenfeld) 388. 910. Cyanidiertes Ferrichlorid als Reagens auf Aldehyd etc. (Hager) 760. 761. Reagens auf Benzoesäure (Hager) 761.
Reine Saarweine (Klinkenberg) 67. Trennung von Proteïnstickstoff und Amidstickstoff (Stutzer) 604.
Mikrochem. Reaktion für Tannin (Moll) 236. Reaktion auf Chloralhydrat (Hirschfeld) 236. Phenol und Diphenylamin als Reagenzien für Kohlenhydrate (Ihl) 761. Nachw. des Terpentinöls (Hager) 955.
Kerners Probe auf Chinin (Maclagan) 27. Prüfung des Leberthrans (Hager) 148. Prüfung des Pepsins (Geissler) 148. Nachw. von Chloralhydrat (Vitali u. Fornani) 389. Prüfung von Morphinsalzen (Lalieu) 389. Indigoprüfung (Rau) 618. (Rawson) 619. Prüfung des Perubalsams (André) 761. Verfälschung von Olivenöl (Audoynaud) 954. Prüfung von Balsamum Copaïvae (Praël) 954.
Harnuntersuchung (Jaksch) 313. Unters. von gerösteten Cichorienwurzeln (Beckurts u. Kauder) 954.
Nachw. von Teerfarbstoff im Wein (Jay) 27. (C. H. Wolff) 27. Nachw. des Caramels (Amthor) 68. Nachw. von Zucker im Harn (Rosenbach) 68. Erkennung fremder Farbstoffe im Wein etc. (Strohmer) 171. Nachw. der Eiweiſsstoffe (Loew) 237. Erkennung des Vinolins (Chiappe) 366. Erkennung der Citronensäure (C. Mann) 389. Nachw. von Eiweiſs im Harn (Robert) 412. Nachw. von Amylalkohol und Solanidin (Kassner) 462. Nachw. von Säurefuchsin im Orseillecextrakt (Kertesz) 463. Darst. von Jodhämin zum Nachw. von Blut (Bufalini) 954. Nachw. der Salicylsäure (Curtman) 954. Nachw. von fetten Ölen in Mineralölen (Lux) 967. Nachw. von Morphin im Harn (Notta und Lugan) 967. Spektroskopisches Verhalten der fetten Öle (Doumer) 960.
Direkte Bestimm. des Zuckers in der Rübe (Pellet) 27. 150. Quantit. Bestimm. des Stickstoffs im Harn (Bohland) 27. Fehlerquellen bei der Titration des Harnstoffs (Braun) 28. Glycerinbestimm. bei der Weinanalyse (Barth) 27. Bestimm. der ätherischen Öle (Levallois) 68. Extraktbestimmung im Wein (Weigelt-Rufach) 68. Milchfettbestimmung (Liebermann) 69. 605. (C. H. Wolff) 237. (Geissler) 237. Eiweiſskörper der Milch (Pfeiffer) 70. Trennung u. Bestimm. des Methylalkohols (de Poncy) 148. Milchanalysen (A. Meyer) 149. Bestimm. von Glycerin im Wein (List) 150. Bestimm. des Harnstoffs (Th. Pfeiffer) 151. Analyse von Malzextrakt (Jungk) 237. Bestimm. des Chinins als Herapathit und als Oxalat (Shimoyama) 237. 393. Einfl. des Bleiessigs auf Nichtzuckerbestandteile der Rübensäfte (Degener) 237. Unters. gebrauchter Lohe (Musset) 238. Bestimm. der Chloride im Harn (Arnold) 239. Bestimm. des Milchzuckers in der Milch (Wiley) 283. Reduktionsvermögen und Bestimm. der Zuckerarten (Kruis) 313. Bestimm. des Kuhcaseïns (Frenzel u. Weyl) 390. Nachw. u. Bestimm. der Ameisen-, Essig- und Buttersäure (Teixeira-Mendes) 390. Bestimm. der organ. Substanz im Trinkwasser (Kaspar) 392. Bestimm. von *o*- und *p*-Toluidin nebeneinander (Lunge) 392. Nachw. freier Säure im Magen (Uffelmann) 393. Bestimm. der gebundenen Säuren im Pflanzensaft (Hugo de Vries) 394. Bestimm. des Morphins im Opium (Wainwright) 412. Nachweis der Verfälschungen in der Butter (A. Wagner) 412. Quantit. Bestimm. des Asparagins und Glutamins (E. Schulze) 463. Bestimm. von Milch- und Rohrzucker in Gemengen (Stokes u. Bodmer)

522. Bestimmung der Harnsäure (Ludwig) 523. Bestimm. des Morphins im Opium (Flückiger) 523. Bestimm. der schwefligen Säure im Bier (Herz) 523. Bestimm. von Zuckerarten (Herzfeld) 604. Quantit. Bestimm. des Harzes in Seifen (Heiner) 604. Verhalten des Chinins zu Oxalsäure bei Gegenwart von Cinchonidin (de Vrij) 604. Bestimmung von Tannin (B. Hunt) 632. Analyt. Bestimm. des Zuckers in der Rübe (Herrmann und Tollens) 633. Bestimm. der relativen Pepsinmenge (Schütz) 968. Verh. Fehling'scher Lösung gegen Tannin (Sonnenschein) 971. Schwefelsaures Chinin (Koppeschaar) 968. Titration des Phenols (Weinreb und Bondi) 969. Bestimm. des Glycerins (Benedikt u. Zsigmondy) 969. Harnstoffbestimmung (Jacobj) 968. Bestimm. der Gerbstoffe (Jeanne) 968. Bestimm. des Cinchonidins (de Vrij) 968. Einw. von Kalk auf Chinin (Haslam) 970. Bestimm. des Milchzuckers in der Milch (Schmöger) 971. Bestimm. des sauren weinsauren Kaliums (Klein) 971. Spez. Gew. der Butter bei 100° (Wolckenhaar) 971.

Anw. von Salzsäure im Marsh'schen Apparat (Beckurts) 29. Beiträge zur gerichtlichen Chemie (Dragendorff) 29. Ermittelung des Arsens (Beckurts) 29. Ausmittelung des Strychnins etc. (Chandelon) 151. Arsen im Boden der Kirchhöfe (Schlagdenhaufen und Garnier) 633. Arsen im Chlorkalk und Kaliumchlorat (Garnier) 972. Nachw. des Chlorals bei Vergiftungen (Ogston). 29.

Petroleumprüfung (Schenkel) 29. Pfefferpulver (Lenz) 70. Unterscheidungsmerkmal reiner. Naturweine von mit Wasser verbesserten Weinen (Egger) 71. Bieruntersuchung (Jegel) 152. Mehlunters. (B. Kayser) 152. Unters. von Campecheholzextrakt (Reinke) 152. Unters. des Honigs (Lenz) 152. (Barth) 240. Papierprüfung (Herzberg) 316. Prüfung der Gerste auf Mehligkeit und Keimfähigkeit (Aubry) 318. Nachw. des Samens der Kornrade im Mehl (Benecke) 395. Seifenanalyse (Gawalovski) 395. Unters. der Körnerfrüchte und Kartoffeln auf Stärke (Maercker) 395. Verfälschung von Olivenöl 447. Bestimm. der freien Säuren in Gerbbrühen (Kohnstein u. Symand) 510. Prüfung von Ölen und Fetten (Moore) 523. Prüfung des Wachs (Dietrich) 524. Analyse des Honigs (Klinger) 634. Fettbestimm. in Palmkernmehl (v. Wilm) 634. Kakao- und Schokoladenanalysen (Bensemann) 634. Unterscheidung von Kunstbutter von echter Butter (J. Horsley) 634. Prüfung von Wollgarn 639. Prüfung des Olivenöls (Dieterich) 702. Wertbestimm. des essigsauren Kalks (Blair) 972. Mineralöluntersuchung (Schädler) 972. Prüfung des arabischen Gummi (Hager) 972. Untersuch. von Ölen (Moravski u. Demsky) 974. Unters. von Schmierölen, Apparat (Engler) 974. Wertbestimmung des Indigo (Young u. Rudolf) 973. Nachw. von schweren Kohlenwasserstoffen in Fetten (Nitsche) 976.

Verfälschte Butter zu erkennen (A. Meyer) 395. Nachw. der Verfälschung von Citronenöl (Heppe) 636. Nachw. von Süfsholz in Bier (Kayser) 636. Verfälschung der Gewürze (Hilger) 636. Prüfung von Honig (Hager) 764. Weinsteinverfälschung (Ziurek) 974. Prüf. von Kirschlorbeer u. Bittermandelöl (Hager) 974. Prüf. von Senföl (Hager) 974. Nachw. von schweren Kohlenwasserstoffen in den Fetten des Handels (Nitsche) 976.

VIII. Technische Chemie.

Apparate.

Bestimm. hoher Temperaturen (Seger) 432.

Bergbau.

Schwefelbergwerk Swoszowice (Göbel) 319. Boraxlager von Californien u. Nevada 863. Tiefe Bohrlöcher (Mohs) 919. Zinnerzvorkommen in den Ver. St. (Bailey) 762.

Metalloide.

Verbrennungsgase des Pyrits (Scheurer-Kestner) 41. Darst. von Schwefelsäureanhydrid aus Nitrosulfosäure (O. v. Gruber) 75. Reduzierende Wirkung von Koks auf die in Schwefelsäure gelöste Salpetersäure im Gay-Lussacturm (Lunge) 152. Verteilung und Kondensation der Gase in den Bleikammern (Mactear) 189. Röstgase der Eisenkiese (Scheurer-Kestner) 283. Apparat zum Mischen der Gase in den Bleikammern (Thyss) 416. Vorgänge in den Schwefelsäurekammern (Naef) 890.

Darst. von Chlor aus Chlormagnesium (Weldon) 511. Gewinnung von Chlor bei der Ammoniaksodafabrikation (Taquet) 511.

Verarbeitung der Redondaphosphate (Williams) 696.

Darst. des Wasserstoffgases (Hembert und Henry) 925. Reinigung von Wasser durch Lüftung 448.

Apparat zur Darst. flüssiger Kohlensäure (Beins) 415. Flüssige Kohlensäure (Herberts) 543. 558. 572.

Alkalien, Glas, Salze etc.

Einw. von Nitraten auf Eisen und Salpeter (Lunge) 41.

Einw. verdünnter Säuren auf Flaschenglas (Egger) 173. Glas mit Kupferlüstre (A. v. Marx u. Wallersteiner) 255. Glänzendmachen der Oberfläche des Glases mit Chloraluminium etc. (M. R. Schmitt) 340. Berechnung der Glassätze (Tscheuschner) 539. Fabrikation des Hartglases (Siemens) 670. Kryolithglas (Weinreb) 696. Opakgrünes Emaille 832. Glasuren und Glasflüsse (F. Fischer) 944.
Dekoration von Porzellan (Lacroix) 75. Porzellanguſs (Lauth) 397. Rohglasieren von Ofenkacheln (Krzen) 643. Bestimmung der technisch wichtigen Eigensch. der Thone (Jochum) 605. Darst. von Thonerde (Rosenthal) 863.
Sodaindustrie (Weldon) 157. Umwandlung d. Sodarückstände (Divers u. Shimidzu) 189.
Zur Magnesiaindustrie (Schlösing) 716.

Metallurgie.

Darst. von eisenfreiem Zinksulfat (Bender) 318. Darst. von Ferrocyanverbindungen (Sternberg) 863.
Ursache der Decrepitation von sogenannten explosiven Pyriten (Blount) 717.
Rostschutzverfahren von Bower und Barff (Bach) 334. Eisen- und Stahlgewinnung (Smyth) 703.
Schmelzen und Gieſsen des Eisens (Lerche) 14. Verwertung d. Hohofengase (F. Fischer) 42. Die gröſste Tagesproduktion an Roheisen 528. Einw. des Siliciums auf die Eigensch. des Guſseisens (Turner) 605. Entphosphorung des Roheisens (Höpfner) 639.
Gefügeveränderung in Eisen und Stahl (Braune) 574.
Manganstahl (Gautier) 208. Härten des Stahles durch Druck (Clemandot) 364.
Basische Ziegel (Wasum) 172. Verwertung der Phosphorsäure beim Thomasstahlprozeſs (Blum) 576.
Darst. von Aluminium (Foote) 416. (M. Herzog) 907.
Abscheidung des Zinks aus Erzen (Osborne) 42.
Herst. von schmiedbarem Ferronickel u. Ferrokobalt 175. Schmiedbares Messing 336.
Elektrolytische Darst. von Blei (Keith) 79. Raffinierte Harzbleie (Kampe) 528.
Elektrolyt. Reingewinnung von Erzen 252. Elektrolytische Behandlung der Kupferbleisteine (Marchese) 540.
Gewinn. der edlen Metalle auf den Harzer Hütten (Luuyt) 653.
Elektrolyt. Goldextraktion (Cassel; Ernst) 623.
Platinproduktion Rufslands (Katterfeld) 367. Ausziehen eines sehr feinen Platindrahts (Read) 832.
Deltametall (Dick) 159. Silberähnliche Legierungen 192. Bronzelegierungen (Nursey) 955. Bronzen u. Weifsmetalle (Hupertz) 622.
Ätzen auf Stahl und Kupfer 863.
Reinigen von Metall mittels Säuren (Symonds und Mouchet) 73. Patinabildung (Steiner) 78. Ätzlösung für Messing (R. Kayser) 368. Bronzieren des Gufseisens 398. Reinigung verquickter Goldsachen (B. Fischer) 447. Darst. von Druckplatten auf galvanoplastischem Weg (Sankey) 591. Wasserbeständige galvanische Metallplattierung (Schaag) 909.
Erkennen leichter Vergoldung und Versilberung (Finkener) 31. Glasversilberung (Boettger) 74. Ersatz für Feuervergoldung (Steiner) 349. Spiegelglasversilberung (M. Herzog) 349.
Bronze auf Zinn 319. Kunstschiefer 496. Glasüberzug auf Metall 528. Emaille für Eisenwaren 670. Eisenoxyduloxydüberzug auf Eisen (Honigmann) 928.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Cement für Bemalung tauglich zu machen (v. Koch und Adamy) 255. Härtung der Gipse (Julhe) 283.
Prüfung des Portlandcements (R. u. W. Fresenius) 190. Erhärtung der Cemente (Levoir) 413.
Caseïnkitt (R. Kayser) 367. Durchsichtiger Kitt für Porzellan 448. Farbloser Kitt 494. Kitt für Emailzifferblätter 543.

Zuckerfabrikation.

Direkte Gewinnung des Zuckers, Apparat dazu (Trobach, Scheibler) 42. Ermittelung des Invertzuckers (Bodenbender) 42. 149. Konservierung der Rübenschnitzel (Liebscher) 42. Saftreinigung in der Zelle der Rübe (Manoury) 42. Zuckerrübenbau Italiens (de Barbieri) 42. Künstl. Stärkezucker und Gallisin (Schmitt) 43. Anbau von Zuckerrüben (Liebscher) 154. Dampf-Osmoseapparat (Leplay) 154. Entwicklung der Nematoden der Zuckerrübe in Frankreich (Girard) 154. Kultur der Zuckerrübe (Debérain) 154. Trocknung der Diffusionsrückstände der Zuckerfabriken (Maercker) 154. Entzuckerung der Melasse (Daix u. Possoz) 367. Trocknen der Diffusionsschnitzel (Kirchner) 512. Abscheidung von Raffinose aus den Rübenzuckermelassen (Scheibler) 539. Saftreinigung mit Elektrizität (G. u. D. Nellenstein u. Van Hennekeler) 539. Zersetzbarkeit des dreibasischen Kalksaccharats durch Alkalisalze (Degener) 605. Unters. der Melassen auf Spiritus und Zucker (Leplay) 925. Darst. von Rohrzucker aus Stärke (Aubert u. Girard) 927.

Produkte der Gärung.

Branntwein.

Auflösen der äther. Öle 16. Prüf. des Kartoffelspiritus (Hager) 695.

Wein.

Elsafs-Lothringer Naturweine (Amthor) 43. Unters. von Most (Schmidt) 154. Einfl. der schwefligen Säure auf Most u. Wein Weigert) 253. Anw. der schwefligen Säure in der Kellerwirtschaft (Rösler) 284. Mostgärung (Barth) 398. 429. 445. Honigwein (Dzierzon) 813.

Was entsteht aus dem im Spiritus enthaltenen Fuselöl bei der Essigbereitung (Heinzelmann) 334.

Bier.

Brauereiwesen in München (Aubry) 43. Volumverlust beim Abkühlen der Bierwürze 72. Mitteilungen aus der Praxis: Farbbiere (Hilger, Mayrhofer und Röse) 155. Schweflige Säure im Bier (Medicus) 253. Süfsholz, Verwendung zur Bierbrauerei (Kayser) 173. Degenerieren der Bierhefe (Jacobsen) 256. Mitt. aus der Versuchs- und Staatsbrauerei Weihenstephan (Lintner) 318. Cholin im Hopfen (Griess und Harrow) 328. 553. Salicylsäure in der Brauerei (Vogel) 413. Bedeutung des Hopfens für das Bier 698. Bedeutung des Hopfens für die Haltbarkeit des Bieres (Hayduck) 48.

Essig.

Verschwinden der Salicylsäure in Essigbildnern (Heinzelmann) 334.

Nahrungsmittel.

Krott, ein von den Kirgisen bereiteter Käse (Leutner) 172. Kaffeesorten aus Brasilien (Dragendorff) 286. Einfl. des Lichts auf die Butter (Upmeyer) 398. Englisch-amerikanische Fleischpräparate (Stutzer) 414. Zentrifugenbetrieb in der Milchwirtschaft (Fleischmann und Berendes) 413.

Färberei.

Beizmittel und Färben.

Verh. von Beizen gegen Seide (Liechti und Suida) 159. Holz schwarz zu beizen 542. Braune Beize für Elfenbein 607. Bleichen u. Färben von Stroh (Hödl) 575. Bleichen von Bein und Elfenbein (Kayser) 911. Bleichen von Leinöl 912.

Ätzen von Indigblau auf elektrochem. Wege (Goppelsröder) 43. Bildung der Indigoküpe auf dem Zeuge selbst mit dem galvanischen Strom (Goppelsröder) 43. Knochen und Elfenbein zu färben 111. Beschwerung der Seide (Wardle) 815. Schwärze für Lederzeug 543.

Teerfarbstoffe.

Anilinschwarz (Liechti und Suida) 29. Darst. von Naphtolgrün (Frankf. Anilinfabrik von Gans u. Co.) 74. Lauth's Violett und Methylenblau (Stebbins jun.) 190. Vom Lepidin derivierende Farbstoffe (Hoogewerff und Van Dorp) 254. Derivate von Lepidin und Chinolin (Arzruni und Traube) 413. Von Chinolinbasen derivierende Farbstoffe (O. de Koninck) 540. Darst. von aromatischen Nitroaminbasen (Levinstein) 668. Darst. schwefelhaltiger Farbstoffe durch Elektrolyse (Ewer u. Pick) 831. Darst. von Kanarin (Miller) 911. Direkte Bildung von Anilinfarben auf Geweben (Margary) 926. Bildung des Anilinschwarz 29. Darst. von violetten und blauen Rosanilinen (Farbenfabrik von Bayer und Co.) 925. Darst. von gelben Azofarbstoffen (Farbenfabriken von Bayer u. Co.) 925. Herst. von substituierten Benzaldehyden (A. Müller) 925.

Pflanzen- und Tierfarbstoffe.

Türkischrotöl (Müller-Jacobs; H. Schmid, Liechti und Suida) 43. Carminbereitung (Sedna) 495. Farbstoffe aus Gerbstoffen (Witt) 540. Farbstoffe der Blüten (Hansen) 718.

Mineralfarben.

Zinnoberimitation 128. Darst. von Chromgrün 762.

Anstrichfarben und Lacke.

Darst. von Brillantlacken (Kayser) 79. Elastischer Firnis 107. Matter Firnis zum Schreiben auf Glas 415. Schutz für Metallflächen (Bornträger) 415. Caseïnfarben (Schaller) 701. Dauerhafte Tinte für Zinkblech (Möser) 79. Ölfarbenanstrich auf Cementverpuls 974. Kaladammar und Lack daraus (Andés) 957.

Photographie.

Combinationen von Silberchlorid, -bromid und -jodid mit Farbstoffen (Lea) 191. Der photogr. Platindruck (Needham) 156. Zauberphotographien (Védal) 319. Wirk. des Lichts auf Chlorsilber (Newbury) 655. Neues Lichtpausverfahren (Shaweross) 668. Oxalatentwickler für Gelatineplatten (Lord) 668. Farbenempfindlichkeit photograph. Schichten (Schnauss) 800.

Brennmaterialen.

Wertbestimmung der Brennmaterialien (Schwackhöfer) 155.

Kohlen.

Verbrennungswärme der Steinkohle von Bonchamps (Scheurer-Kestner) 415. Zusammensetzung und Verbrennungswärme der Steinkohle von der Ruhr (Scheurer-Kestner) 540.

Petroleum.

Petroleumprüfung (Uloth) 94. Russische Petroleumindustrie 108. Über Petroleum (Engler) 254. Prüfung des Petroleum (Kissling) 287. (Beilstein) 287. Neue Petroleumquellen in Rufsland 460. Petroleumindustrie Galiziens (G. Haupt) 540.

Gasfabrikation.

Anthracen aus Wassergasteer (Elliot) 155. Leuchtgas aus mit Kalk versetzter Kohle 111. Wassergas 845. (Osthues) 958.

Heizung.

Neues Verbrennungs- und Heizungssystem (Siemens) 319.

Beleuchtung.

Magnesium für bengalische Flammen 655. Vergleich der Kosten zwischen electrischem Glühlicht und Gasbeleuchtung 958.

Zünd- und Sprengstoffe.

Kinetit, ein neuer Sprengstoff (Dulitz) 348. Staubexplosionen (Engler) 718. Entzündung vegetabilischer Stoffe durch Salpetersäure (Haas) 719. 732. Neuer Sprengstoff Romit 763.

Fette.

Gewinnung des Olivenöls (Jobst) 399. Pineytalg (Höhnel und Wolffbauer) 762. Bleichen von Leinöl 912.

Metallputzseife 319. Seife zum Waschen mit Seewasser (Naux u. Dubreuil) 734. Wasserglas als Füllungsmittel für Seifen 956. Zeuge und Papier wasserdicht machen (Krätzer) 190.

Riemenschmiere (Gintl) 192. Schmieröle (Roth) 524. (Lamansky) 540.

Faserstoffe.

Cellulosefabrikation (Dessauer) 109. Zeuge und Papier undurchdringlich zu machen (Krätzer) 190. Herst. von Satinpapier 813. Herst. des Celluloids 846.

Harze, ätherische Öle etc.

Härten von Harzen (K. Zimmer) 496.

Leder und Gerberei.

Gerberei (Eberz) 318.

Verschiedenes.

Gelatiniertes Benzin zum Fleckenreinigen (Vomacka) 272.

Gewürzprüfung (Filzinger) 447. Nahrungsmittelfälschung (Carles) 540. Darst. von Honig (Hager) 655.

Linoleum (Globeck) 365. Künstl. Schieferbekleidung 366. Verbessertes Klebgummi 417. Künstl. Asbest zum Dichten (Levoir) 464. Feilen und Raspeln zu schärfen 508. Schwarze Tusche auf Papier haltbar zu machen (Trecht) 509. Darst. von konstant flüssigem Gummi 669. Phenolzink gegen Fäulnis und Schwamm (Busse) 671. Säuredichte Auskleidung für Holzkästen 700. Elektrizität zur Kondensation des Hüttenrauchs (Walker) 632. Klärmittel für Flüssigkeiten 861. Feuerlöschgranaten (Geissler) 864. Konservierung von Holz 891. Gegen das Schimmeln der Flaschenetiquetten 909. Darst. künstl. Holzmasse (Cohnfeld) 911. Der höchste Schornstein auf der Bleihütte 956.

Statistisches.

Deutschlands Blei- Silber- und Zinkprod. i. J. 1884 558. Produktion der deutschen Hohofenwerke 899. Kohlenproduktion Frankreichs i. J. 1882 und 1883. 351.

Mineralkohlen- und Roheisenproduktion Österreich-Ungarns 396. Preise der edlen Metalle, sowie der gewerblich und technisch verwertbaren 494. Petroleumproduktion Amerikas 639. Bleiproduktion Deutschlands i. J. 1868 896. Mineralkohlenproduktion 396.

№ 1. **Chemisches Central-Blatt.** 7. Januar 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA

Das Molekularvolum,

von

JOACHIM SPERBER.

Meines Wissens besteht derzeit keine klare, einheitliche, richtige Definition des Molekularvolums, was bei manchen physikalisch-chemischen Untersuchungen störend sein kann. Im folgenden soll es nun meine Aufgabe sein, diesen Übelstand zu beseitigen.

Man pflegt das Molekularvolum eines Elementes gleich dem Atomgewichte dividiert durch das spezifische Gewicht, dasjenige einer Verbindung gleich dem Molekulargewichte dividiert durch das spezifische Gewicht, zu setzen. Weder das eine, noch das andere Verfahren ist richtig, und sollte eines davon richtig sein, so müfste es auf Elemente wie Verbindungen in jeglichem Aggregatzustande anwendbar sein. Konsequenter Weise gelangt man durch folgende einfache Überlegung zu einer mit allen Thatsachen übereinstimmenden Formel für das Molekularvolum.

Es sei n_1 = Anzahl Atome im Molekül, a_1 = Atomgewicht, s_1 = spezifisches Gewicht für irgend einen Körper; für einen zweiten Körper seien die entsprechenden Gröfsen; n_2, a_2, s_2.

Wollen wir nun das Verhältnis der Molekularvolume zweier verschiedener Körper ermitteln, so müssen wir, um gleichviel Moleküle zu erhalten, von denselben verschiedene Gewichte im Verhältnisse der Molekulargewichte nehmen:

$$\text{I} \quad P_2 : P_1 = n_2 a_2 : n_1 a_1.$$

Letztere, dividiert durch die entsprechenden spezifischen Gewichte der bezüglichen Körper, geben an das Verhältnis der Volume gleich vieler Moleküle, somit das Verhältnis der Molekularvolume dieser Körper:

$$\delta_2 : \delta_1 = \frac{n_2 a_2}{s_2} : \frac{n_1 a_1}{s_1}$$

$$\text{II} \quad \delta_2 = \frac{n_2 a_2}{n_1 a_1} \cdot \frac{s_1}{s_2} \delta_1.$$

(Das Molekularvolum hat zum Diameter die Verbindungslinie der Zentren zweier unmittelbar aufeinander folgender Moleküle, weshalb ich es mit „δ“ bezeichne.)

Das Molekularvolum der festen und flüssigen Körper ist, wie das spezifische Gewicht, auf Wasser als Einheit zu beziehen; für die Gase diene Wasserstoff in dieser Beziehung als Einheit. Es ist also:

$$\delta_1 = 1$$
$$s_1 = 1$$
$$\text{III} \quad \delta_2 = \frac{n_2 a_2}{n_1 a_1 s_2}.$$

Um zu zeigen, dafs diese Formel (III) richtig ist, und die frühere Bestimmungsweise der Molekularvolume zu Widersprüchen führt, wollen wir an der Hand einer kurzen vergleichenden Tabelle die Molekularvolume einiger Gase, auf Wasserstoff = 1 bezogen, auf beiderlei Art ausgerechnet, vorführen:

Hg	$\delta_2 = \frac{200}{2.100} = 1$		Hg	$\delta_2 = \frac{200}{100} = 2$	
O_2	$\delta_2 = \frac{32}{2.16} = 1$		O_2	$\delta_2 = \frac{16}{16} = 1$	
O_3	$\delta_2 = \frac{48}{2.24} = 1$		O_3	$\delta_2 = \frac{16}{24} = \frac{2}{3}$	
As_4	$\delta_2 = \frac{300}{2.150} = 1$		As_4	$\delta_2 = \frac{75}{150} = \frac{1}{2}$	
S_6	$\delta_2 = \frac{192}{2.96} = 1$		S_6	$\delta_2 = \frac{32}{96} = \frac{1}{3}$	

Aus dieser Tabelle ist genügend ersichtlich, dafs meine Formel mit dem AVOGADRO'schen Gesetze in Einklang, hingegen die frühere mit demselben in Widerspruch steht, was durchaus nicht befremdend ist. Ich will damit nicht etwa Neues, sondern Klarheit in die Sache gebracht haben.

Zürich, 8. Dezember 1884.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. Le Chatelier, *Über einen allgemeinen Ausdruck der Gesetze des chemischen Gleichgewichtes.* In einer neueren Arbeit über die chemischen Gleichgewichte hat VAN'T HOFF gezeigt, dafs die Mehrzahl der dafür geltenden Gesetze sich durch folgenden Ausdruck wiedergeben läfst:

„Jedes Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Zuständen der Materie (Systemen) verschiebt sich durch eine Temperaturerniedrigung gegen dasjenige der beiden Systeme, dessen Bildung Wärme entwickelt." (Études de dynamique chimique 161).

Der Verf. giebt diesem Satze eine weitere Form, indem er ihn folgendermafsen ausdrückt:

„Jedes im stabilen chemischen Gleichgewichte befindliche System, welches dem Einflusse einer äufseren Ursache unterworfen ist, die seine Temperatur oder seine Kondensation (Druck, Konzentration, Zahl der Moleküle in der Volumeinheit) im ganzen oder in einigen seiner Teile zu ändern strebt, kann nur solche innere Modifikationen erleiden, welche

wenn sie für sich allein geschähen, eine Änderung der Temperatur oder der Kondensation im umgekehrten Sinne bewirken würden, als die ist, welche durch die äufsere Ursache veranlafst werden.

Diese Modifikationen sind im allgemeinen progressiv und partiell.

Sie sind rasch und vollständig, wenn sie eintreten können, ohne die individuelle Kondensation der verschiedenen homogenen Teile, aus denen das im Gleichgewichte befindliche System besteht, zu ändern, und dabei doch die Kondensation des ganzen Systemes ändern.

Sie sind Null, wenn ihre Produktion keine Änderungen hervorbringen kann, welche den durch die äufsere Ursache bewirkten analog sind.

Endlich sind diese Modifikationen, wenn sie möglich sind, deswegen doch nicht nötig. In den Fällen, wo sie nicht eintreten, oder das System unverändert bleibt, wird das Gleichgewicht, so beständig es auch sein mag, unbeständig, und es kann dann nur Modifikationen erleiden, welche es den Bedingungen der Stabilität zu nähern streben."

Einige bekannte Beispiele werden die allgemeine Anwendbarkeit dieses Gesetzes, welches zugleich die Erscheinungen der Schmelzung, Verdampfung und Lösung umfafst, darthun.

1. Die Erhitzung eines Systemes bewirkt endothermische Modifikationen, als da sind: Schmelzung und Verflüchtigung aller Körper; Polymerisation von C_2N etc.; umkehrbare dimorphe Transformationen von AgJ; NH_4ONO_5, Dissociation von CO_2; $CaOCO_2$, Bi_2O_3 $3NO_5 4HO$, umkehrbare endothermische Verbindung von CS_2, und sehr wahrscheinlich auch von NO_5 etc.; endothermische Lösung der meisten Salze; endothermische Krystallisation einiger Salze, $NaOSO_3$; CaOHO, deren Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt.

2. Die partielle Erhitzung eines Systemes bewirkt Modifikationen, welche die erhitzte Stelle abzukühlen streben, z. B. Fortpflanzung der Wärme durch Leitung, Erzeugung thermoelektrischer Ströme, Konzentrationsänderungen durch Diffusion, Transport von Metall von einem in eine Lösung eines seiner Salze eingetauchten Metalle.

3. Vermehrung der Kondensation der Gesamtheit eines Systemes bei konstanter Temperatur bewirkt Modifikationen, welche die Kondensation zu vermindern streben, z. B. die Schmelzung von Eis, die Erstarrung von Paraffin, die dimorphe Transformation von AgJ, die Verbindung der Dissociationsprodukte von CO_2.

4. Die Erhöhung der Kondensation eines Teiles eines Systemes bewirkt Modifikationen, welche die Kondensation des veränderten Teiles zu vermindern streben, z. B. die Kondensation des Wasserdampfes, die Verbindung von $CaO + CO_2$ in der Rotglühhitze, die Diffusion ungleich konzentrierter Lösungen, der Transport von Metall auf eine Platte, welche in die Lösung eines ihrer Salze von variabler Konzentration taucht, die Erniedrigung des Schmelzpunktes bei einer Legierung oder einem Gemenge von Salzen während der fortschreitenden Erstarrung.

5. Die Modifikationen des Gleichgewichtes sind im allgemeinen progressiv, z. B. bei der Dissociation von CO_2, und im allgemeinen bei allen Systemen, deren Bestandteile nicht blofs nebeneinander gelagert sind, sondern von denen einige homogene Gemenge bilden.

6. Die Modifikationen des Gleichgewichtes sind total, wenn sie eintreten können, ohne die Kondensation der Teile des Systemes zu ändern, aber dabei doch die Kondensation des ganzen Systemes ändern. Dies ist der Fall bei der Kondensation des Wasserdampfes, der Schmelzung des Eises, der dimorphen Transformation von AgJ, der Dissociation von $CaOCO_2$ und von festem Kupferoxyd, und bei der Lösung der Salze. Diese Systeme passieren für eine unendlich kleine Kondensationsänderung eines ihrer Teile von einer extremen Grenze ihres Gleichgewichtszustandes zu der entgegengesetzten.

7. Die Modifikationen des Gleichgewichtes sind Null, wenn sie keine analoge Wirkung hervorbringen können, wie die äufsere Ursache; die Dissociation ist für Gemenge, welche sich ohne Volumänderung verbinden, z. B. Jodwasserstoff, unabhängig vom Drucke. Die Grenze der Gleichgewichte ist unabhängig von der Temperatur, wenn ihre Transformationen keine Wärme entwickeln, was z. B. bei der Ätherifikation der Fall ist.

Endlich sind alle diese Modifikationen der Gleichgewichte nur möglich, aber nicht notwendig, wie sich z. B. bei der Überschmelzung, bei der Überhitzung, bei der Übersättigung und der raschen Abkühlung der dissociierten Kohlensäure zeigt. Die auf solche Weise erhaltenen unbeständigen Systeme können sich nur so ändern, dafs sie sich den Bedingungen des stabilen Gleichgewichtes nähern. Die Transformation dieser unbeständigen Gleichgewichte vollzieht sich im allgemeinen mit einer Wärmeentwicklung, im Einklange mit dem Prinzip der gröfsten Arbeit. (C. r. **99**. 786—89. [10.*] Nov. 1884.)

3. Anorganische Chemie.

H. Moissan, *Über das Arsentrifluorid.* Dasselbe wurde von DUMAS dargestellt und analysiert, später von MAC IVOR von neuem untersucht. Um es darzustellen, erhitzt man in einem Bleiapparate ein Gemenge aus gleichen Teilen Fluorcalcium, trockner, chlorfreier, arseniger Säure und konzentrierter Schwefelsäure. Man darf die Destillation nicht zu lange fortsetzen, weil sich sonst in der Vorlage eine ölige, mit dem Arsenfluorid nicht mischbare Flüssigkeit sammelt. Das Arsentrifluorid ist eine farblose, leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $AsFl_3$; Siedep. 63° bei 752 mm (nach MAC IVOR 63—66°); spez. Gewicht 2,734 (nach MAC IVOR 2,73). Dafs es sich mit Wasser sofort in arsenige Säure und Fluorwasserstoffsäure zersetzt, ist bereits von DUMAS angegeben worden. Mit Jod in Berührung gebracht, löst es davon eine gewisse Menge auf und färbt sich purpurrot; es verbindet sich mit Brom unter geringer Temperaturerhöhung und giebt ein krystallisiertes Produkt, welches später untersucht werden soll. Es ist in Benzin löslich.

Um die Einwirkung der Wärme auf das Arsentrifluorid zu studieren, wurde in eine gebogene, mit Quecksilber gefüllte Röhre eine kleine Menge Arsentrifluorid gebracht; hierauf erwärmte man gelinde, um dasselbe in Dampf zu verwandeln, und erhitzte dann den umgebogenen Teil der Röhre ungefähr 30 Minuten lang auf Dunkelrotglut, worauf man den Apparat bis zur gewöhnlichen Temperatur sich abkühlen liefs. Unter dieser Bedingung bildet sich kein Arsenspiegel, aber ein weifslicher Staub setzt sich an der Innenwand der Röhre ab und es bleibt ein gasförmiger Rest zurück, welcher nur aus Fluorsilicium besteht. Letzteres ist durch Einwirkung des Arsentrifluorids auf das Glas entstanden, wobei sich demnach arsenige Säure und Fluorsilicium bildet. In einer früheren Mitteilung (**84.** 915) hat der Vf. gezeigt, dafs das Phosphortrifluorid beim Erwärmen in einer Glasröhre sich in Phosphor, Phosphorsäure und Fluorsilicium umsetzt. Die Sauerstoffmenge, welche von der Kieselsäure hergegeben wird, ist nicht ausreichend, um den ganzen Phosphor in Phosphorsäure zu verwandeln:

$$4PFl_3 + 6SiO_2 = 3Si_2Fl_4 + 12O + 4P.$$

Beim Arsentrifluorid ist dagegen der Sauerstoff der Kieselsäure zur Umwandlung des Arsens in arsenige Säure gerade hinreichend:

$$4AsFl_3 + 6SiO_2 = 3Si_2Fl_4 + As_4O_6.$$

Endlich hat der Vf. auch noch die Einwirkung des elektrischen Stromes auf das Arsentrifluorid studiert. Letzteres wurde in einen kleinen Platintiegel gebracht, welcher als negative Elektrode diente. Ein dünner Platindraht, in Berührung mit dem positiven Pol, wurde in die Mitte des Tiegels bis auf $^1/_2$ cm Entfernung von dem Boden eingetaucht. Nach Schliefsung des Stromes schied sich rasch Arsen an der Wand des Platintiegels ab, und um den Platindraht entwickelte sich in kleinen Blasen ein gasförmiges Produkt. Das Arsentrifluorid leitet die Elektrizität schlecht, und deshalb ist die Reaktion langsam und hört nach einigen Minuten auf. Das Arsen, welches sich am Platintiegel absetzt, ist ebenfalls ein schlechter Leiter und unterbricht den Strom bald. Der den positiven Pol bildende Platindraht wird durch das sich entwickelnde Gas oberflächlich angegriffen. Dieselbe Beobachtung machte FREMY bei der elektrolytischen Zersetzung der Metallfluoride. (Ann. Chim. Phys. [3.] **47.** 5.)

Das Arsentrifluorid ist sehr giftig; auf der Haut erzeugt es tiefe, eiternde und schmerzhafte Geschwüre. (C. r. **99.** 874—76. [17.*] Nov. 1884.)

P. Hautefeuille und **J. Margottet,** *Über den Polymorphismus der Siliciumphosphate.* (C. r. **99.** 789—92. [10.*] Nov. 1884.)

P. Marguerite-Delacharlonny, *Über das neutrale Aluminiumsulfat,* $Al_2O_3 3SO_3$, 27 HO. (C. r. **99.** 800—1. [10.*] Nov. 1884.)

A. Scheurer-Kestner, *Einwirkung von Eisenoxyd auf einige Sulfate bei hoher Temperatur.* Erhitzt man ein Gemenge von 2 Tln. Calciumsulfat und 1 Tl. Eisenoxyd zur Weifsglut, so wird aller Schwefel ausgetrieben. Es bleibt im Tiegel eine geschmolzene, in schwachen Säuren, selbst in Essigsäure lösliche Masse, wobei allmählich alles Calcium gelöst wird, während das Eisenoxyd zurückbleibt; dennoch enthält die Lösung kleine Mengen Eisen. Die Gase, welche sich während des Glühens entwickeln, bestehen zuerst aus Schwefelsäureanhydrid, dann, wenn die Reaktion weiter vorgeschritten ist, aus schwefliger Säure und Sauerstoff; indessen ist es evident, dafs die Hauptreaktion in der Entwicklung von Schwefelsäureanhydrid besteht, und dafs das spätere Auftreten der beiden anderen Gase nur die Folge einer Zersetzung jenes in hoher Temperatur ist.

Wahrscheinlich tritt nach dem Schmelzen des Gemenges eine Wechselzersetzung ein unter Bildung von Ferrisulfat und Calciumoxyd, und ersteres wird dann in der bekannten Weise in Schwefelsäureanhydrid und Eisenoxyd zersetzt, wenigstens weifs der Vf. keine andere Erklärung für diese interessante Reaktion zu geben. Er versuchte, die Schmelztemperatur zu erniedrigen, um dadurch die Zersetzung des Anhydrids zu verhüten, indem er auf diese Weise hoffte, ausschliefslich letzteres zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde Fluorcalcium zugesetzt und dadurch allerdings die Zersetzung des Anhydrids bedeutend vermindert, allein der Tiegel konnte der zerstörenden Einwirkung des Gemenges nicht widerstehen.

Dieselbe Reaktion tritt auch bei Anwendung anderer zweiatomiger Sulfate ein. Bleisulfat wird durch Eisenoxyd vollständig zersetzt: das Produkt besteht aus zum Teil krystallisiertem Eisenoxyd und Bleioxyd; beide lösen sich in Salpetersäure ohne Entwicklung nitroser Dämpfe. Durch Essigsäure wird das Bleioxyd in der Kälte gelöst. Das Bleisulfat scheint sich bei einer niedrigeren Temperatur zu zersetzen, als der Gips. Im Anfange der Reaktion entwickelt sich immer Anhydrid, welches später ebenfalls durch Sauerstoff und schweflige Säure ersetzt wird.

Magnesiumsulfat entwickelt ohne zu schmelzen nur schweflige Säure und Sauerstoff, nach Zusatz von Fluorcalcium Schwefelsäureanhydrid.

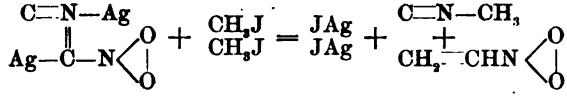
Wenn man eine genügende Menge Flufsmittel hinzusetzt, so kann man die Zersetzung durch Erhitzen mit einem gewöhnlichen BUNSEN'schen Brenner bewirken, und man erhält reichliche Mengen von Anhydrid; dies ist z. B. der Fall mit einem Gemenge von 175 Tln. Gips, 100 Tln. Fluorcalcium und 100 Tln. Eisenoxyd. (C. r. **99**. 876—77. [17.*] Nov. 1884.)

E. J. Maumené, *Über die Zersetzung des Kupferoxydes durch die Wärme.* (C. r. **99**. 757—59. [3.*] Nov. 1884.)

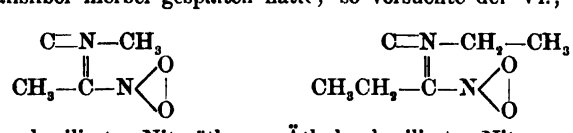
4. Organische Chemie.

G. Calmels, *Über die Einwirkung der primären Alkoholjodide auf Knallsilber.* STEINER hat vergeblich versucht, die Alkoholjodide auf Knallquecksilber einwirken zu lassen; ebensowenig ist es dem Vf. gelungen, dieses Salz zwischen 0 und 80° zu methylieren. Wohl aber wirkt Knallsilber unter diesen Bedingungen.

25 g bei 75° getrocknetes Knallsilber wurden mit allen möglichen Vorsichtsmafsregeln in den unteren Teil einer langen und weiten Glasröhre gebracht und sofort mit einem Gemenge von 25 g Methyljodid und 40 g Äther übergossen. Hierauf wurde die Röhre in einer Entfernung von 0,8 m vom explosiven Körper zugeschmolzen und 24 Stunden lang auf 50° erhitzt. Das Knallsilber war nach dieser Zeit in eine gelbe pulvrige Masse übergegangen, welche ein Gemenge von Silberjodid und der β- oder gelben, harzigen und unlöslichen Modifikation des Nitroäthylens ist. Die gelbe, darüber stehende Lösung enthielt eine kleine Menge dieses Körpers, bestand aber in der Hauptsache aus einer konzentrierten Lösung von *Methylcarbylamin*. Dieselbe Reaktion wurde unter Anwendung von Äthyljodid ausgeführt und dabei die β-Modifikation des Nitropropylens und eine konzentrierte Lösung von *Äthylcarbylamin* erhalten. Auch die höheren primären Alkoholjodide der Fettreihe gaben dieselbe Reaktion, welche somit allgemein ist:



Da sich das Knallsilber hierbei gespalten hatte, so versuchte der Vf., die intermediären Körper:

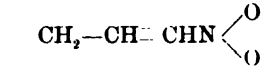


Methylcarbaziliertes Nitroäthan Äthylcarbaziliertes Nitropropan

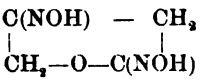
zu erhalten. In einen Ballon mit ebenem Boden, welcher auf Watte stand, schüttete er 50 g trocknes Knallsilber und 100 g Methyljodid, gemischt mit 50 g Äther. Die Reaktion begann sofort und dauerte vier bis fünf Tage. Die Flüssigkeit entwickelte während der ganzen Reaktion einen Geruch nach Chlorpikrin, welcher mit Beendigung derselben aufhörte und durch den Geruch des Methylcarbylamins ersetzt wurde. Der Vf. versuchte, die Reaktion zu unterbrechen, um den nach Chlorpikrin riechenden Körper zu erhalten;

die ätherische Flüssigkeit wurde dekantiert, filtriert und dann rasch in einem trocknen Luftstrome eingedampft. Der Chlorpikringeruch nahm einen Augenblick zu, erreichte dann einen Höhepunkt und gleichzeitig bildete sich auf der Wand des Gefäfses eine leichte Krystallisation. Nach Entfernung des Äthers und des Methylcarbylamins blieb eine Flüssigkeit, welche sich als flüssiges α-Nitroäthylen erwies; dasselbe wurde soviel als möglich von der β-Modifikation befreit, indem man es in Äther löste, filtrierte und rasch in einem Strome trockner Luft eindampfte. Ganz derselbe Versuch wurde dann auch mit Äthyljodid ausgeführt, und auch hier konnte man nur α-Nitropropylen erhalten. Wendet man höhere primäre Alkyljodide an, so entsteht ebenfalls kein beständiges Carbazil. Die oben erwähnten Körper existieren also, spalten sich aber in dem Mafse, wie sie sich bilden, in Carbylamin und Nitroderivate der Äthylenreihe.

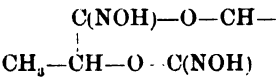
Von letzteren giebt der Vf. als wesentlichen Charakter nur den an, dafs sich ihre flüssigen, farblosen, in Äther und Chloroform löslichen α-Modifikationen in die harzigen, gelben, und in jenen Lösungsmitteln unlöslichen β-Modifikationen umwandeln. Das Studium ihrer chemischen Eigenschaften zeigt, dafs nur die α-Formen wahre Nitroderivate sind, während die β-Formen Oximderivate sind, und dafs, wenn man jenen die Formeln:



giebt, die letzteren durch die Formeln:



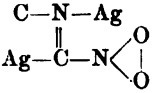
Dioximglykolid



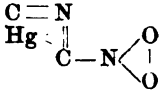
Dioximlaktid

ausgedrückt werden müssen.

Die Konstitution des Knallsilbers steht übrigens aufser allem Zweifel; es besteht aus zwei dissymmetrischen Hälften, von denen jede 1 Atom Ag enthält. Die eine ist Cyansilber, C≡N—Ag, die andere enthält die Gruppe , und das andere Atom Silber, verbunden mit dem zweiten C-Atom. Ag—C—N , ist sonach durch doppelte Bindung mit der Gruppe C≡N—Ag verbunden, deren N somit fünfatomig ist:



Knallsilber
(Nitromethansilber-Carbazilsilber)



Knallquecksilber
(Nitromethancarbazil-Quecksilber.)

Die Fulminate sind metallische Isocyanüre oder Carbylamine, verbunden durch Stickstoff mit einem zweiatomigen Reste eines metallischen Nitromethans. (C. r. **99.** 794—97. [10.*] Nov. 1884.)

H. Elion, *Über Äthylacetnatriumessigäther und Acetylnatriumessigäther.* (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **3.** 231—44.)

H. Elion, *Über die Einwirkung von Natriumdisulfit auf Acetessigäther und seine Derivate.* (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **3.** 245—47.)

H. Elion, *Über Diacetyl- und Äthyldiacetylessigäther.* (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **3.** 248—70.)

A. Colson, *Verseifung der einfachen aromatischen Äther durch neutrale Körper. 1. Einwirkung von Wasser.* Nachdem der Vf. die einfachen Äther der Xylenglykole isolierte (**84.** 668), hat er versucht, die Grenzen der Verseifung der drei Isomeren durch Wasser festzustellen. Er erhitzte deshalb in zugeschmolzenen Röhren Gemenge, welche nach der Gleichung:

$$C_6H_4(CH_2Br)_2 + 2H_2O = C_6H_4(CH_2OH)_2 + 2HBr$$

gemischt waren, verschieden lange auf 100° und bestimmte bei jedem Versuche die Menge

der abgeschiedenen Bromwasserstoffsäure durch eine titrierte Natronlösung mittels eines Tropfglases.

Menge der abgeschiedenen Säure durch Erhitzen nach:

	1 St. 45 Min.	22 St.	114 St.	216 St.
p-Xylendibromid	28 Tropfen	45 Tropfen	47 Tropfen	zersetzt
o-Xylendibromid	12 „	48 „	zersetzt	—
m-Xylendibromid	8 „	45 „	48 Tropfen	zersetzt
Mesitylendibromid, $C_6H_3(CH_3)(CH_2Br)_2$	—	30 „	48 „	zersetzt.

Die Grenze der Ätherifikation wird hiernach rascher erreicht, als bei den Äthern der fetten Säuren. Sie ist für alle drei isomere und wahrscheinlich auch für alle homologe Äther (Mesitylendibromid) gleich. Nur durch die Geschwindigkeit der Verseifung sind die drei isomeren Äther voneinander verschieden. Die Menge der entwickelten Säure beträgt bei den Dibromiden nur ungefähr 9 p. c. der Gesamtmenge und ist folglich geringer, als bei den primären Bromiden der Fettreihe.

2. *Einwirkung von Alkoholen.* FRIEDEL und CRAFTS haben nachgewiesen, dafs bei der Einwirkung eines Alkohols auf die Äther einer organischen Säure Austausch der Alkoholradikale ohne Abscheidung von Wasser oder Säure stattfindet, wie bei der Einwirkung eines Alkohols auf den Äther einer Hydrosäure; aber im letzten Falle werden durch eine andere Reaktion Äther erzeugt, welche dem gewöhnlichen Äther analog sind, unter Abscheidung von Hydrosäure.

Der Vf. hat versucht, ob die Alkohole sich gegenüber den aromatischen Äthern ebenso verhalten, und hat die Geschwindigkeiten der Zersetzung der drei Isomeren, sowie die relativen Grenzen dieser Zersetzungen bestimmt. Gleiche Gewichte von gewöhnlichem Alkohol und Xylenäthern wurden mehrere Tage auf 30—32° erhalten und gaben:

Menge der abgeschiedenen Säure nach:

	46 Stunden	120 Stunden	216 Stunden
p-Xylendibromid	3 Tropfen	5 Tropfen	8 Tropfen
o-Xylendibromid	10 „	15 „	25 „
m-Xylendibromid	16 „	27 „	72 „.

Nach 216 stündiger Einwirkung betrugen die Mengen des verschwundenen Dibromides von 400 mg angewendeter Menge: 23 mg für das Paraderivat, 48 mg für das Orthoderivat, 140 mg für das Metaderivat. Diese Mengen sind nahezu den Mengen der freien Säure proportional. Hieraus folgt: 1. Die aromatischen Äther werden bei niedriger Temperatur rascher durch Alkohol angegriffen, als die primären fetten Äther. 2. Die Verseifungsgeschwindigkeit ist für das Metaderivat am gröfsten und für das Paraderivat am kleinsten.

Diese Schlufsfolgerungen gelten auch noch für 100°. Sie erklären die Irrtümer von RADZISZEWSKI und WISPECK, welche die anderen Xylole niemals frei von p-Xylol erhalten konnten und deshalb die Derivate des letzteren für Substitutionsprodukte der Meta- und Orthoreihe hielten.

Als die Äther in geschlossenen Röhren mit Amylalkohol im Verhältnisse der Gleichung:

$$C_6H_4(CH_2Br)_2 + 2C_5H_{11}OH = C_6H_4(CH_2OC_5H_{11}) + 2HBr$$

auf 100° erhitzt wurden, so erhielt man folgende Resultate:

Menge der abgeschiedenen Säure nach:

	6 Stunden	22 Stunden	23 Stunden	54 Stunden
p-Xylendibromid	28 Tropfen	24 Tropfen	24 Tropfen	—
o-Xylendibromid	25 „	26 „	—	—
o-Xylendichlorid	?	26 „	—	—
p-Xylendichlorid	26 „	—	35 „	24 Tropfen.

Unangegriffenes Dibromid:					
der Parareihe	von 400 mg	185 mg	—	190 mg	—
der o-Reihe	„	196 „	165 mg	—	—
der m-Reihe	„	—	60 „	—	— .
Unangegriffenes Dichlorid:					
der p-Reihe	auf 294 mg	277 „	258 „	—	167 mg.

Man sieht hieraus:

1. Dafs die Chloride sich weniger rasch als die entsprechenden Bromide zersetzen; 2. in jeder Reihe scheint die Reaktion durch Abscheidung derselben Säuremenge (ungefähr 5 p. c. der Gesamtsäure) begrenzt zu sein. Die fast vollständige Zersetzung des Metaderivates in Verbindung mit der geringen Menge abgeschiedener Säure erklärt sich durch die Bildung von Bromamylin:

$$C_6H_2(CH_2Br)_2 + C_5H_{11}OH = C_6H_4CH_2BrOC_5H_{11} + HBr,$$

welche nur die Hälfte Alkohol zur Zerstörung alles Xylenäthers nötig macht, während die andere Hälfte HBr absorbiert.

Die Äther der aromatischen Reihe werden also durch Alkohole bei 100° rasch und bei gewöhnlicher Temperatur in sehr wahrnehmbarer Weise zersetzt, und deshalb darf man jene nicht als Lösungsmittel für diese Verbindungen anwenden.

3. *Einwirkung von Äthern.* Die Alkohole ROH geben bei ihrer Einwirkung auf die aromatischen Bromide verwickelte Reaktionen, welche, wie der Vf. annimmt, von ihrer dissymmetrischen Konstitution herrühren; sie verhalten sich wie wahre gemischte Basen, indem sie bald die Gruppe OH, bald die Gruppe RO austauschen, während Wasser nur eine Reihe von Körpern, nämlich aromatische Alkohole giebt; nun sind die Äther ROR, wie das Wasser, einfache Basen, welche nur eine Reihe von Körpern geben (Äthylene mit gewöhnlichem Äther, Methyline mit Methyloxyd etc.), und man mufs deshalb aus Analogie annehmen, dafs die Reaktion zwischen gewöhnlichem Äther und aromatischen Dibromiden nur in einer Weise verläuft und nur eine Grenze hat:

$$C_6H_4(CH_2Br)_2 + 2C_2H_5{-}O.C_2H_5 = C_6H_4(CH_2OC_2H_5)_2 + 2C_2H_5Br.$$

Die Zersetzung ist bei 100° unbedeutend, nimmt bei 150° zu und wird bei 185° lebhaft. (C. r. **99**. 801—5. [10.*] Nov. 1884.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

G. Krauss, *Über den Säuregehalt des Pflanzensaftes.* Es wurden nur die freien Säuren des Zellsaftes, und zwar auf dem Wege der Titration bestimmt. Bei sehr geringen Mengen natürlichen Saftes wurden abgewogene und zerriebene Mengen frischer Substanz mit bestimmten Mengen Wasser vermischt und filtriert. Bei Bestimmung der absoluten Säuremengen wurden die abgewogenen, frischen Pflanzenteile mit kochendem Wasser ausgezogen und die Dekokte auf gleiches Volum gebracht.

Was zunächst die relative Acidität in den verschiedenen Organen der Pflanze betrifft, so fand Vf., dafs bei den gewöhnlichen, grünlichen Laubpflanzen in der Regel die Blätter am stärksten, die Wurzeln am wenigsten sauer sind, während der Stengel eine mittlere Acidität besitzt. Bei einer 2 dm hohen Pflanze von Mercurialis annua war das Verhältnis: Blatt 1,0; Stengel 0,3; Wurzel 0,2. Eine Ausnahme hiervon machen die untersuchten Crassulaceen, insofern bei ihnen das Verhältnis gerade umgekehrt sein kann; die Wurzel am sauersten, die Blätter am wenigsten sauer. Die der Regel nach geringere Acidität der Wurzel wird nicht etwa durch Neutralisation der von der Wurzel aufgenommenen Bodensalze hervorgerufen; denn Versuche mit Keimlingen in ausgekochten Sägespänen und destilliertem Wasser ergaben dieselben Verhältnisse. Bei einzelnen Teilen stärkerer Parenchymkörper ergab sich folgendes:

Im Stengel wurde die Rinde, resp. das grüne Gewebe stets saurer gefunden als das Mark. Das gleiche zeigten dickfleischige Blätter, welche deutlich einen grünen, äufseren, und einen farblosen, inneren Teil unterscheiden lassen. Der (gewöhnlich chlorophyllärmere) Blattstiel erscheint säureärmer, als die Blattfläche. In mehreren Fällen ist die intensiver gefärbte Blattspitze am stärksten sauer, und von da nimmt die Acidität im Blatte gegen die Basis ab.

Dafür, dafs die Säuren nicht als Exkrete beim Stoffwechsel zu betrachten sind, sondern sich an den Lebensvorgängen aktiv beteiligen, sprechen die vom Vf. hervorgehobenen Thatsachen, dafs die Säuren mit dem Alter der Pflanze zunehmen, ferner, dafs bei geotropischen und Erschütterungskrümmungen die freien Säuren auf der konvexen Seite absolut abnehmen, vor allem aber, dafs sie einer täglichen Bildung und Umbildung unterworfen sind. Was zunächst die Dunkelpflanzen betrifft, so können dieselben sauerere Säfte besitzen, als sonst gleiche Lichtpflanzen, doch ist das keineswegs allgemeine Regel. Beim Keimen im Dunkeln können sich die Säuren vermehren. An das Licht gebracht, werden Dunkelpflanzen zunächst säureärmer; bei längerer Exposition aber tritt eine Vermehrung ein. Aus der Thatsache, dafs die Säureabnahme in allen Teilen, auch, auf indirektem Wege, in dem unterirdischen, stattfindet, läfst sich schliefsen, dafs die geringere Acidität grüner Pflanzen wenigstens zum Teil nicht in einer vermehrten Säurebildung

im Dunkeln, sondern in einer Umbildung der vorhandenen Säuren im Lichte seinen Grund haben wird. Die relative Acidität aber bleibt auch bei Dunkelpflanzen dieselbe wie im Lichte. Wachstum endlich kann im Dunkeln erfolgen, ohne die geringste Vermehrung der freien Säuren.

Die tägliche Periodizität der Säurebildung wurde 1813 von BENJAMIN HEYNE an Blättern von Bryophyllum calicinum entdeckt, von LINCK 1818 auch bei anderen Crassulaceen bestätigt. Von ADOLF MAYER wurde dann 1875 die wechselnde Acidität der Crassulaceen, insbesondere von Bryophyllum, zuerst durch Titration festgestellt. Aus den Versuchen des Vf's. geht nun hervor, dafs der tägliche Säurewechsel allgemeine Regel ist, und dafs die empfindlichsten Pflanzen in dieser Beziehung die Crassulaceen, besonders Bryophyllum, sind.

Nicht nur Blätter, sondern auch Stengelsäfte oder der Gesamtsaft ganzer Pflanzen ist am Tage säureärmer als des Nachts. Die Entsäuerung geschieht sowohl im gelben, als im blauen Lichte, allein im ersteren bedeutend energischer. Die tägliche Periode der Säure macht sich dahin geltend, dafs die Acidität in den ersten Morgenstunden ein Maximum hat; von diesem an fällt dann dieselbe stündlich während des Tages bis zum Abend, wo sie ein Maximum erreicht, um dann während der ganzen Nacht von Stunde zu Stunde bis zum Nachtmaximum am frühen Morgen anzusteigen. Ob sekundäre Maxima und Minima bestehen, läfst Vf. unentschieden.

Diese tägliche Periodizität der Säurebildung ist, wie aus weiteren Untersuchungen ersichtlich ist, unmittelbar abhängig vom Sauerstoff der Atmosphäre; denn in Kohlensäure- oder Wasserstoffatmosphären unterbleibt die Säurebildung während der Nacht, sowie die Entsäuerung am Lichte. Reiner Sauerstoff scheint nicht so günstig auf den Prozefs der Säureumbildung zu wirken, als die gewöhnliche atmosphärische Luft. Versuche in kohlensäurefreier Atmosphäre ergaben, dafs die Kohlensäure ohne Einfluſs auf die Säureumbildung ist.

Als Ursache der Acidität der Pflanzensäfte sieht man bekanntlich die Pflanzensäuren, Äpfelsäure, Citronensäure, Weinsäure, Ameisensäure etc. an. Bei den Crassulaceen rührt die saure Reaktion wesentlich von Äpfelsäure her; diese Pflanzen enthalten aufserdem ansehnlichere Mengen Kalkmalat. Der tägliche Aciditätswechsel rührt aber, wie Vf. nachweist, nicht daher, dafs die bei Nacht entstandene Säure am Tage durch Bildung von Kalk zum Teil neutralisiert wird; ebenso wenig wird die nächtliche, höhere Acidität nicht auf Kosten des Kalksalzes, d. h. durch Freiwerden von Säure hergestellt; denn die Menge des Kalkmalates bleibt von einem Tage auf den anderen (über Nacht) gleich.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse ventiliert Vf. zum Schlusse die Frage, welchem physiologischen Prozesse die Säuren ihre Entstehung verdanken, und gelangt zu der gewifs berechtigten Ansicht, die Säuren als Stoffe zu betrachten, welche beim Atmungsprozesse als Nebenprodukt entstehen, wobei es dahingestellt bleibt, ob sie als direkte Oxydationsprodukte der Kohlehydrate und Fette oder aber, was dem Vf. wahrscheinlicher dünkt, durch die bei der Atmung vor sich gehenden Spaltungen der Eiweifskörper, freilich in letzter Instanz, auch auf Kosten der stickstofffreien Verbindungen, entstehen. Eine gewisse Korrelation zwischen beiden Stoffreihen ist, wie Vf. anführt, vorhanden, so dafs, freilich nicht in proportionalem Verhältnisse, mit der Vermehrung des einen eine Verminderung des anderen Hand in Hand geht; denn wie Vf. später ausführlicher zu begründen verspricht, nehmen in Blättern des Nachts die (Kupfer) reduzierenden Substanzen absolut ab, während die Säuren zunehmen. Umgekehrt vermindert sich am Tage die Säure, während die reduzierenden Substanzen ansehnlich zunehmen. Bei Schwerkraftskrümmungen wird die Unterseite zuckerreicher und säureärmer. Ähnliches gilt bei den Schüttelversuchen. Ferner sind junge Blätter, junge Knollen (Dahlia) relativ säurereicher und zuckerärmer, als erwachsene, und endlich nimmt im wachsenden Stengel von oben nach unten die Säure relativ ab, der Zucker zu.

Als Anhang zu diesen Untersuchungen teilt Vf. noch einige Versuche mit über das Verhalten geotropisch reizbarer Organe in einer Kohlensäure oder Wasserstoffatmosphäre, aus denen sich ergiebt (was übrigens auch schon von anderer Seite konstatiert wurde), dafs in sauerstofffreier Atmosphäre geotropisch reizbare Organe ihre Reizbarkeit verlieren und in einen Starrezustand geraten, in atmosphärische Luft zurückgebracht, nach einiger Zeit aber ihre Reizbarkeit wieder erhalten; sowie dafs bei in sauerstofffreier Atmosphäre horizontal gelegten Sprossen alle inneren Vorgänge der Wasser-, Zucker- und Säureverteilung, wie sie unter normalen Verhältnissen vor sich gehend, vom Vf. früher festgestellt waren, unterbleiben. (Abhandl. d. naturf. Ges. zu Halle 1884; Botan. Ztg. Nr. 39; Natf. 17. 447—48.)

8. Feldhaus, *Über Häminkrystalle.* Die TEICHMANN'schen Häminkrystalle haben für die Erkennung von Blut immer noch eine grofse Bedeutung. Die Herstellung der Krystalle gelingt indessen nicht immer leicht und sicher, so dafs es wohl gerechtfertigt

erscheint, ein Verfahren zu beschreiben, nach welchem die Darstellung der Häminkrystalle zu den sichersten und einfachsten Reaktionen zählt.

Die Entstehung der Krystalle beruht bekanntlich auf der Lösung des Blutfarbstoffes in konzentrierter Essigsäure und Ausscheidung der Krystalle beim Erkalten. Bringt man nach Anweisung der Lehrbücher etwas Blut, frisch oder trocken, auf ein Objektglas, fügt Essigsäure hinzu, legt ein Deckgläschen auf und erwärmt über einer kleinen Flamme, so hat man nach dem Erkalten nur selten Häminkrystalle. Der Grund liegt wohl darin, dafs die Essigsäure verdunstet, ehe die Lösung des Blutfarbstoffes erfolgt ist. Verlängert man die Einwirkung der Essigsäure in höherer Temperatur dadurch, dafs man die verdunstende Säure ersetzt, so kann man die Einwirkung bis zum Erscheinen der Krystalle ausdehnen. Am besten erzeugt man die Krystalle auf dem Objektglase, namentlich, wenn nur kleine Mengen Blut vorliegen, und verfährt auf die Weise, dafs man unter fortwährendem Erhitzen über der Flamme mit einem Glasstabe von neuem einen Tropfen Essigsäure an den Rand des Deckgläschens bringt, ehe die Verdunstung vollendet ist, und zwar so oft, bis nach dem Abkühlen die Krystalle erscheinen. Dies Verfahren hat dem Vf. seit mehr als zwanzig Jahren mit grofser Sicherheit vorzügliche Resultate ergeben. Ein Zusatz von Kochsalz ist jedenfalls unnötig, die Krystalle desselben sind nur störend. Auf das Alter des Blutes kommt es nicht an. FREY erhielt Häminkrystalle aus einem bei SAND's Hinrichtung blutgetränkten Taschentuche. Dahingegen giebt Blut, worin in feuchter Luft Pilzvegetationen entstanden sind, keine Häminkrystalle, was auch schon von STRUVE mitgeteilt ist.

Will man sehr grofse Häminkrystalle herstellen, so kocht man frisches Blut mit dem fünffachen Volum Essigsäure etwa zehn Minuten und überläfst die Flüssigkeit dem langsamen Verdunsten in gelinder Wärme. Es bleibt eine dünne Haut zurück, die Krystalle in allen Gröfsen enthält. An sehr dünnen durchscheinenden Stellen erkennt man mit freiem Auge dunkle Punkte in lichterem Felde, diese Punkte sind grofse Häminkrystalle, welche augenscheinlich durch Anschiefsen der krystallisierenden Substanz aus der Umgebung entstanden sind. (Pharm. Centralh. **25**. 567—568.)

S. Lukjanow, *Über die Aufnahme von Sauerstoff bei erhöhtem Prozentgehalte desselben in der Luft.* Seit den Untersuchungen von REGNAULT und REISET (1849) nahm man gewöhnlich als völlig erwiesen an, dafs die Aufnahme von Sauerstoff durch den Organismus von dem Partialdrucke dieses Gases in der Luft, wenigstens bei Steigerung desselben bis zu einer Atmosphäre, sich ganz unabhängig verhalte. Die neuesten Versuche von BERT widersprachen dieser Lehre, da er gefunden, dafs bei Erhöhung der Sauerstoffspannung die Absorption dieses Gases sich verändere, und zwar anfangs bis zu einem Maximum, zwischen 40—60 p. c. einer Atmosphäre, sich steigere, dann aber allmählich wieder abnehme.

Die Entscheidung dieser Frage ist physiologisch von grofser Wichtigkeit; ist nämlich die Angabe von REGNAULT und REISET richtig, dann wird die Sauerstoffaufnahme ausschliefslich von der lebenden Zelle reguliert und ist in weiten Grenzen von der Zusammensetzung der Luft unabhängig; wenn hingegen die Resultate von BERT der Wirklichkeit entsprechen, dann ist die Sauerstoffaufnahme, und daher auch der gesamte Stoffwechsel von äufseren Bedingungen abhängig, und wird so den einfachen Verbrennungsprozessen gleichbedeutend. Von diesem Gesichtspunkte aus hat Vf. eine neue Prüfung des Verhaltens der Tiere gegen erhöhten Sauerstoffgehalt der Luft unternommen.

Die Versuche wurden ausgeführt an Ratten, Meerschweinchen, Hunden, Katzen, Tauben, Kanarienvögeln. Den Tieren wurden unter ganz gleichen Versuchsbedingungen in einem abgeschlossenen Respirationsraume Luft zugeführt, welche in den einzelnen Versuchen ganz bestimmte, normale oder wenig erhöhte (21—30 p. c.) oder bedeutend gesteigerte (60—90 p. c.) Mengen von Sauerstoff enthielt, und die Ausatmungsluft in beliebigen Momenten der Versuchsdauer ohne Störung des Experimentes entnommen und analysiert. Die Vergleichungen zwischen der sauerstoffreichen und normalen Luft schlossen sich stets unmittelbar aneinander und wechselten miteinander ab. Durch die Versuchsanordnung, wie durch den Respirationsapparat war für möglichste Vermeidung von Fehlerquellen gesorgt, ebenso für eine möglichste Reindarstellung der Gase und sorgfältige Analyse derselben.

Das Resultat der in der Abhandlung ausführlich mitgeteilten Versuche war, dafs der Sauerstoff der Atemluft keinen hervorragenden Einfluſs auf den Sauerstoffverbrauch habe. Es wurde zwar öfters eine vermehrte Sauerstoffaufnahme in sauerstoffreicher Luft beobachtet, aber in nicht minder zahlreichen Fällen wurde eine Abnahme oder ein Gleichbleiben der Sauerstoffaufnahme konstatiert. Im Mittel aus allen Versuchen wurde pro Kilo Tier in einer Stunde verbraucht: in Luft mit 21—30 p. c. Sauerstoff (46 Versuche) 1477,8 ccm, und in den sauerstoffreichen Gasgemischen (40 Versuche) 1518,6 ccm; für letztere berechnet sich also eine Steigerung um 2,8 p. c. Auf diese geringe Differenz kann

aber um so weniger Gewicht gelegt werden, als die einzelnen, in normaler Luft angestellten Versuche noch gröfsere Differenzen untereinander zeigten. Auch die Differenzen zwischen den einzelnen Tierspezies waren verschieden, so dafs man, was a priori unzulässig ist, folgern müfste, dafs bei den einen Tieren die vermehrte Sauerstoffspannung eine erhöhte, bei den anderen eine verminderte Sauerstoffaufnahme zur Folge habe. Es mufs daher der Schlufs gezogen werden, dafs die Erhöhung der Sauerstoffspannung in der Atemluft eine Steigerung der Sauerstoffaufnahme nicht mit Notwendigkeit herbeiführe.

Dasselbe Resultat wurde bei Tieren erzielt, bei denen durch eine vorherige Blutentziehung oder durch künstliche Erregung von Fieber das Sauerstoffbedürfnis alteriert war. Auch hier war die Sauerstoffaufnahme vom Sauerstoffgehalte der Luft unabhängig bis zum Partialdrucke von 90 p. c. (Ztschr. physiol. Chem. **8.** 315; Naturf. **17.** 311—12.)

Hugo Lehmann, *Über die neueren Antipyretica, mit besonderer Berücksichtigung des Antipyrins.* Carbolsäure. Brenzcatechin. Resorcin. Hydrochinon. Kresotinsäure. Chininum amorphum boricum. Chinolin. Kairin. (Oxyhydroäthyl-(methyl-)Chinolin). Antipyrin (Dimethyloxychinicin) (**84.** 571.) (Inaug.-Diss. 15. Aug. 1884. Berlin.)

Paul Fuchs, *Über die therapeutische Wirkung des Natriumnitrites.* (Inaug.-Diss. 12. Juli 1884. Berlin.)

Alexander Müller, *Die Spüljauchenreinigung durch Torffiltration.* (Eulenberg's Vierteljahrsschr. f. ger. Med. u. öffent. Sanit.-Wes. [N. F.] **41.** 359—63.)

Franz Hulwa, *Beiträge zur Schwemmkanalisation und Wasserversorgung der Stadt Breslau.* (Sep.-Abdr. a. d. Ergänzungsheften z. Centralbl. f. allgem. Gesundheitspflege **1.** Heft 2.)

R. Lenardson, *Die chemische Untersuchung von Manaca.* Manaca ist ein unter den Wilden Brasiliens häufig angewendetes Heilmittel. Die Bestandteile der Droge sind u. a. die folgenden:

Feuchtigkeit . . .	10,057 p. c.	Metarobin	0,96 p. c.
Asche	1,069 „	Eiweifsartige Körper . .	1,637 „
Fett	0,25 „	Stärke	11,25 „
Fluoreszierendes Wachs .	0,185 „	Paraffinartige Körper . .	2,3 „
Albumin	10,90 „		
Organische Säuren . .	0,3 „		

Das wirksame Prinzip (welches in der Analyse nicht angeführt ist d. R.), ist nach dem Vf. das Manacin, welches schwach basische Eigenschaften besitzt und nicht krystallisiert erhalten werden kann. Die physiologische Wirkung des Manacins ist durch Tierversuche festgestellt worden. (D.-Amer. Apoth.-Ztg. **5.** 438.)

Virgil Coblentz, *Untersuchung der im Handel befindlichen Kaliumbromide.* 1. Löslichkeit. 2. Alkalität. 3. Gehalt an Bromaten; 4. an Jodiden; 5. an Sulfaten; 6. an Chloriden. 7. Feuchtigkeit. 8. Nitrate. 9. Natriumgehalt. (D.-Amer. Apoth.-Ztg. **5.** 436—438.)

Henry B. Parsons, *Über das Krystallwasser im käuflichen Chininsulfat.* Aus 1015 Wasserbestimmungen folgert Vf., dafs der Prozentsatz des Krystallwassers in den verschiedenen Proben ein ziemlich konstanter und charakteristischer für die betreffende Marke war. 1 g folgender Chininsulfate ergab nach dreistündigem Trocknen:

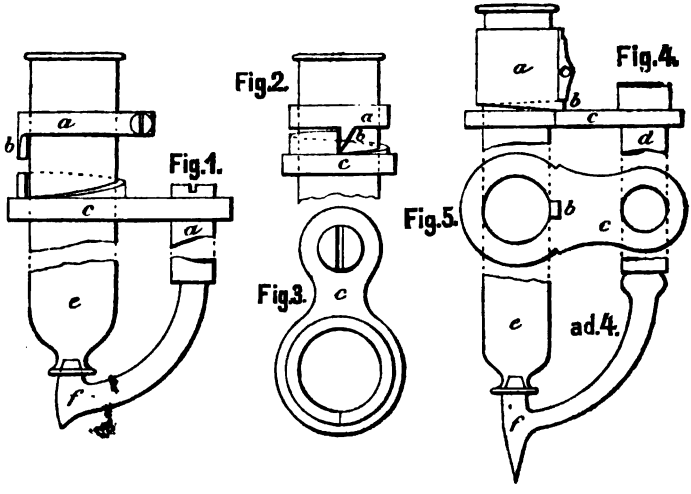
Marke	Anzahl der Proben	Mittel des Feuchtigkeitsgehaltes
1. Amerikanisches	16	13,72
2. „	184	12,61
3. Deutsches	12	12,32
4. „	634	14,09
5. Italienisches	169	14,36
		Mittel 13,84.

Bei sorgfältiger Bereitung und Vermeidung von unnötigem Luftzutritt enthält das Chininsulfat 7 Mol. Krystallwasser, entsprechend 14,45 p. c. H_2O. (Vortrag, geh. vor d. 32. Jahresvers. der „A. P. A." in Milwaukee.)

7. Analytische Chemie.

Gustav Kroupa, *Bürette mit Ventilverschluſs von Joh. Greiner in München.* Diese Bürette ist in Fig. 1—3 in zwei Drittel natürlicher Gröſse abgebildet und besteht aus folgenden Teilen. Aus einem Messingstabe *d*, welcher auf dem Gestelle auf und ab geschoben werden kann und welcher oben die Führungsplatte *c* und unten das Ventil, einen eingeschliffenen Glaskonus *f* trägt. Auf der oberen Seite der Führungsplatte ist ein Schraubengang angebracht (Fig. 1 und 2). Das Bürettenrohr *e* trägt einen Stellring *a*, dessen untere Seite in den Vorsprung *b* ausläuft. Soll die Bürette benutzt werden, so muſs der Stellring *a* so gestellt werden, daſs das Bürettenrohr unten auf dem Glaskonus luftdicht aufsitzt. Dreht man nun das Bürettenrohr von links nach rechts, so gleitet der Vorsprung *b* auf der Schraubenfläche, wodurch das Bürettenrohr allmählich vom Ventile abgehoben, die Bürette geöffnet wird.

Betrachtet man die in Fig. 4 und 5 dargestellte Ventilbürette von REISCHAUER, so gelangt man zu der Ansicht, daſs die Bürette von GREINER nur eine Modifikation der ersteren ist. Bei der REISCHAUER'schen Bürette ist am Bürettenrohre statt des Stellringes



eine Hülse *a* angebracht, welche aber unten nach einem Schraubengange zugerichtet ist. Dreht man auch hier das Rohr nach rechts, so gleitet die Hülse auf dem in die Führungsplatte *c* eingelassenen Stifte *b*, wodurch wieder die Bürette geöffnet wird. Die Bürette von GREINER soll das Ventil zum Abtropfen von Flüssigkeiten besonders günstig geformt haben, ob günstiger, als es bei der REISCHAUER'schen Bürette der Fall ist, müſste erst durch längere Anwendung beider Büretten erwiesen werden.

Durch längeren Gebrauch der Bürette von GREINER ist man auf einige Mängel derselben gekommen, welche in der Zukunft beim Zusammenstellen der Bürette berücksichtigt werden könnten. Zunächst ist es das Ventil, welches einer Abänderung bedarf, denn öffnet man dasselbe etwas mehr, so ist bei dem kleinsten allfälligen seitlichen Drucke die Gefahr vorhanden, daſs die Bürette vom Ventile abgeworfen wird. Diesem Übelstande läſst sich abhelfen, wenn der Glaskonus *f* etwas länger und mehr in das Bürettenrohr hineinragend gemacht wird. Aus der Zeichnung sieht man (Fig. ad 4), daſs bei der REISCHAUER'schen Bürette das Ventil *f* etwas höher gehalten wird, was, um den angedeuteten Zweck zu erreichen, auch bei der Bürette von GREINER künftighin berücksichtigt werden sollte. Ein weiterer konstruktiver Fehler liegt in dem Schraubengange, indem derselbe in der ersten Hälfte zu stark ansteigt, wodurch wieder die Bürette in dem allmählichen Öffnen gehindert wird.

Die Bürette läſst sich auf einem eleganten Stativ (von Messing) auf und ab bewegen und mittels einer Klemmschraube fixieren. Auf dem Stativ befindet sich noch ein Ring zum Aufstellen der Titriergefäſse. (Österr. Ztschr. **32**. 623.)

W. Knop, *Einige Bemerkungen zur Analyse der Ackererden.* Vor längerer Zeit (**74**. 303 und 377) hat der Vf. eine kurze Beschreibung der Methode gegeben, nach welcher er damals bereits eine gröſsere Anzahl von Erden analysiert hatte. Man zerlegt sie darnach zuerst durch mechanische Analyse in Skelett- und Feinerde. Die Skelettglieder be-

stimmt man mineralogisch, die Feinerde unterwirft man der chemischen Analyse und ermittelt die Quantitäten der folgenden vier Gruppen: 1. bei Glühhitze flüchtige Bestandteile; 2. Sulphate vom Kalk; 3. Carbonate; 4. Quarzsand und Silikate.

Die drei letzten Glieder zusammen bilden den Feinboden der Erde. Die Bestandteile des Feinbodens werden für sich auf 100 Gewtle. berechnet, obschon dieselben zum Teil nicht mit dem Glührückstande der Erde, sondern mit der Erde selbst bestimmt werden müssen, wie Carbonate und aufgeschlossene Silikatbasen.

Die Erde aber enthält den Kalk und die Talkerde, welche unter den Bestandteilen des Feinbodens als Carbonate aufgeführt werden, zum Teil noch nicht als fertiges Carbonat, sondern in Form von humussauren Salzen, die allerdings schliefslich im Boden in kohlensaure Erden übergehen. Diese Oxydation der Humussäuren bewirkt man bei der Analyse der Erden künstlich, indem man dieselbe mit fein geriebenem chlorsauren Kali mischt, anfeuchtet und erhitzt, bis das chlorsaure Kali Sauerstoff entwickelt, was unter der Mitwirkung der Oxyde vom Eisen und Mangan bei sehr niedriger Temperatur geschieht. Aus dem Rückstande zieht man dann die Kalk- und Talkerde mit sehr verdünnter Salzsäure aus und berechnet sie auf Carbonate des Feinbodens. Hat es in besonderen Fällen Interesse, die Menge der an Humussäuren gebundenen Erden zu kennen, so macht man eine genaue Bestimmung der Kohlensäure, welche die Erde beim Übergiefsen mit Säuren entweichen läfst.

Aus der natürlichen humushaltigen Erde erhält man durch Ausziehen mit sehr verdünnter Salzsäure nicht die ganze Menge Kalk- und Talkerde, welche als kohlensaure und humussaure Salze in derselben neben Silikaten enthalten sind.

Kürzlich hat nun A. Fischer in dem Laboratorium des Vf's. eine sehr humusreiche Ackererde von einem Gute in Alibuna im Banate untersucht, bei welcher sich das Verfahren des Verbrennens mit chlorsaurem Kali unmittelbar nicht anwenden liefs, weil die Erde mit dem chlorsauren Kali geradezu verpuffte. Vf. hat darauf einige weitere Versuche mit dieser Erde angestellt und gefunden, dafs man auch Erden von so hohem Humusgehalte ohne allen Verlust mit chlorsaurem Kali erhitzen kann, wenn man zu dem Gemische ein hinreichendes Quantum Quarzsand hinzufügt, den man zuvor mit Salzsäure ausgezogen hat. Zu zwei Grammen der Erde setzte er 15 g chlorsaures Kali und 50 g mit Wasser angefeuchteten Quarzsand und erhitzte die Mischung in einem geräumigen Porzellantiegel bis zur Sauerstoffentwicklung. Die Erde brannte sich ohne alles Sprühen rostgelb.

Nach Angaben des Besitzers des Gutes ist die Krume, von der diese Erdprobe stammt, ein vor 50 Jahren trocken gelegter Torfboden von 6—8 Zoll Tiefe, darunter liegt ein Unterboden von 6 Zoll Mächtigkeit, darunter Mergel. Diese Krume hat seit der ganzen Zeit bis 1881, ohne gedüngt worden zu sein, bei Fruchtwechsel von Raps, Weizen, Mais und Rotklee vorzüglich getragen, 1881 aber erfolgte eine totale Mifsernte durch Rost. Gegenwärtig ist Klage darüber, dafs bei Trockenheit der Torfstaub die Pflanzen überzieht und zum Absterben bringt.

Die Analyse lehrt nun, dafs diese Erde einen kalk- und humusreichen Thonboden enthält, von hohem Gehalte an aufgeschlossenen Silikatbasen, ausnehmend hohem Wassergehalte und höchster Absorption, und also eine Ackererde ersten Ranges ist, was ja auch die Angabe über die lange Ausdauer der Tragfähigkeit schon beweist. Der Fehler der Erde liegt in dem zu grofsen Gehalte an Humus, der die Plastizität der Feinerde ganz aufhebt und daher die Feinerde leicht verstäuben läfst. Vielleicht wäre hier einmal zu versuchen, ob durch Auffahren von Sand Abhülfe gebracht werden kann, und die Rimpau'sche Methode am Platze ist. Die Analyse vervollständigt die Reihe der in des Vf's. Laboratorium bisher ausgeführten Analysen durch den Anschlufs einer Ackererde von 23 p. c. Humusgehalt und giebt, wenn man sie mit der Analyse des Nilschlammes von noch nicht 1 p. c. Humusgehalt (**74.** 301) und den von Richard Strehl (**74.** 267) und von Frey (**75.** 314) ausgeführten Analysen vergleicht, eine weitere Bestätigung der über die Bedeutung des Humus und den Zusammenhang der Absorptionsgröfse mit den Quantitäten der Sesquioxydsilikate, aufgeschlossenen Silikatbasen und des chemisch gebundenen und des hygroskopischen Wassers ausgesprochenen Grundsätze, wie die folgende, von A. Fischer ausgeführte Analyse ausweist:

Hygroskopisches Wasser		10,9
Chemisch gebundenes Wasser		16,1
Humus		23,0
	Glühverlust	50,0
Glühverlust		50,0
Feinboden		50,0
	Feinerde	100,0.

In 100 p. c. Feinboden sind enthalten:

Sulphate		0,0
Kohlensaurer Kalk		7,2
Kohlensaure Talkerde		0,8
	Carbonate	8,0.
Quarzsand und chem. gebundene Kieselsäure		58,8
Sesquioxyde { Thonerde		25,3
Sesquioxyde { Eisenoxyd		1,3
Monoxyde		6,6
	Quarz und Silikate	92,0.

In 100 p. c. Feinboden:

Kieselsäurethon	82,2
Aufgeschlossene Silikatbasen	17,8
	100,0
Absorption	105,0.

(Landw. Vers.-Stat. **31.** 155—58. Ende Nov. |11.| Aug. 1884. **Leipzig.**)

Kleine Mitteilungen.

Über das Schmelzen und Gieſsen des Eisens, Klarlegung der Bildung der Porosität desselben, der Drusen etc., unter Nachweis praktischer Gegenmittel, von FRANZ LERCHE. Eine unliebsame Erscheinung beim Gieſsen des Eisens ist das Poröswerden des Gusses und das Nachsaugen. Um hierauf näher eingehen zu können, wird es zuvor nötig sein, die Rohmasse, also das Gufseisen, und die Behandlung desselben etwas näher zu betrachten.

Durch seine Darstellung bedingt, ist das Gufseisen kein reines Eisen, sondern Eisen, welches der Hauptsache nach mit Kohlenstoff, Silicium und Mangan verbunden ist. Reines Eisen würde zum Gieſsen untauglich sein, da dasselbe einen sehr hoch gelegenen Schmelzpunkt besitzt. In der Gieſserei hat man es mit einem Kohleneisen zu thun. Der Kohlenstoffgehalt, und zwar, ob derselbe als chemisch gebundener Kohlenstoff oder als Graphit im Eisen vorhanden ist, bedingt seine leichtere oder schwerere Schmelzbarkeit. Es wird das Roheisen je nach der Art seines Kohlenstoffgehaltes tiefgraues Eisen, halbiertes Eisen, grelles Eisen, weifsstrahliges Eisen oder Spiegeleisen benannt. Die gewöhnlichen Mischungen für die Herstellung der Eisengufsartikel bestehen aus tiefgrauem Eisen mit schwach oder stark halbiertem Roheisen. Als halbiertes Roheisen ist es meist Gebrauch, Brucheisen zu verschmelzen. Das also gattierte Roheisen gelangt in der Regel in einem Kupolofen zur Schmelzung, indem es abwechselnd mit Koks in der Gicht des Ofens aufgegeben wird. Der dem Kupolofen zugeführte Gebläsewind trifft die einzeln zwischen den Koksstücken herabrinnenden Eisentröpfchen und veranlafst ein Verbrennen des Kohlenstoffes im Eisen, des Siliciums, des etwa vorhandenen Mangans und des Eisens selbst. Die Verbrennungsprodukte gehen gröfstenteils in die Schlacke, aber ein Teil des oxydierten Eisens wird von dem flüssigen selbst aufgelöst. Das flüssige Eisen besitzt die Eigenschaft, Kohlenoxydgas aus dem Schmelzraume aufzulösen. Es läfst sich dieser Vorgang mit der Auflösungsfähigkeit des Wassers für Kohlensäure vergleichen, und wie dieses die Kohlensäure zurückhält, so hält auch das Eisen einen Teil des Kohlenoxydgases zurück. Ferner ist die dem Ofen eingeblasene Windmenge nie frei von Wasserdampf. Trifft der Wasserdampf mit glühenden Koksstücken zusammen, so wird er in seine Bestandteile zerlegt. Der Sauerstoff geht an den Koks und bildet Kohlenoxyd, und das Wasserstoffgas ist als solches frei im Ofen vorhanden. Nach den neuesten Untersuchungen kann das flüssige Eisen etwa das Dreifache seines Volums an Wasserstoffgas aufzehren, und nimmt das flüssige Eisen im Ofen einen Teil des Wasserstoffgases auf. Bevor das Eisen aus dem Ofen tritt, hat dasselbe durch den Schmelzprozefs eine Verminderung des Kohlenstoffgehaltes und eine Verunreinigung durch Gase und aufgelöstes oxydiertes Eisen erfahren. Bei dem nachherigen Erkalten des Eisens entweichen zum gröfsten Teile die Gase in dem Mafse, wie die Erkaltung langsam vorwärts schreitet. Die austretenden Gase treiben das Eisen zuweilen schwammartig wie Bimsstein auf, wie man an den Ingots des Bessemer- und Thomaseisens oft zu beobachten Gelegenheit hat. Nimmt man nun an, das Eisen sei im Kupolofen nur etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt worden, so mufs es notwendig beim Austritte aus dem Ofen

möglichst schnell in die Gufsform gebracht werden, damit es nicht schon vorher in der Gießpfanne erstarrt (einfriert). Was ist nun hiervon die Folge? Die Gase haben keine Zeit gehabt, vor dem Gusse aus dem flüssigen Eisen zu entweichen, treten erst innerhalb der Gufsform aus und bilden hier Hohlräume, die bei der Bearbeitung der Gufsteile sich als Blasen und Poren zu erkennen geben. Nahe an der Oberfläche derartiger Gufsstücke haben die Hohlräume birnenförmige Form, während sie weiter im Innern meist die Gestalt von Hohlkugeln haben. Auch kommt es häufig vor, dafs mehrere Hohlräume durch wurmartig gewundene Kanäle miteinander verbunden sind. Um diesem Übelstande mit Erfolg entgegen zu arbeiten, ist es nötig, dafs das Eisen möglichst schnell geschmolzen und möglichst hoch über den Schmelzpunkt erhitzt wird. Tritt in dieser Weise geschmolzenes Eisen aus dem Ofen aus, so kann es längere Zeit in der Schmelzkelle stehen bleiben, um die Gase und die aufgelösten Oxyde ausscheiden zu lassen. Diese Abscheidung der Gase und der Oxyde wird wesentlich durch kräftiges Umrühren des flüssigen, hoch erhitzten Eisens befördert. Hat sich das Eisen bis zu der Temperatur, die für den Gufs die geeignetste ist, d. h. etwas über den Schmelzpunkt, abgekühlt, dann sind fast alle Unreinigkeiten ausgeschieden und die Gufsstücke zeigen keine Porenbildung mehr. Je öfter ein Eisen umgeschmolzen wird, um so mehr hat es die Eigenschaft, Gase und Oxyde zu verschlucken, man sollte deshalb so wenig als möglich altes Brucheisen verschmelzen, von dem man nie weifs, wie oft es schon den Schmelzprozefs durchgemacht hat. Man kann das Brucheisen sehr gut durch halbierte Roheisenmarken von den Hohofenwerken ersetzen, wie dies auch schon von vielen gröfseren Giefsereien geschieht, ohne die Gesamtkosten des flüssigen Eisens zu erhöhen.

Eine andere Art von Blasenbildung an den Gufsstücken wird durch Undurchlässigkeit des Formmateriales hervorgerufen. Sobald das flüssige Eisen mit dem Formmateriale zusammentritt, entwickeln sich aus dem letzteren Gase, teils durch Zersetzung des sich entwickelnden Wasserdampfes und teils durch Vergasung der dem Sande und namentlich dem Kernmateriale beigemengten organischen Körper. Diese Gasentwicklung ist nicht unbedeutend, wie man an den brennenden Gasen eines eben im Abgusse befindlichen Formkastens bemerken kann. Beim Abgiefsen der Formkasten müssen die Eingüsse stets voll Metall gehalten werden, es ist hierdurch dem Abzuge der Gase der gröfste Ausweg verschlossen. Nur aus den Steigöffnungen, wo dergleichen vorhanden sind, und durch die Formmasse selbst können die Gase entweichen, und ist das Eisen bis zur Steigehöhe in der Form aufgestiegen, dann bleibt nur noch der Ausgang für die Gase durch das Formmaterial offen, und ist dies für den Durchtritt nicht durchlässig genug, dann müssen sich in den Abgüssen Blasen zeigen.

Diese Blasen trifft man in der Regel nur an der Oberfläche oder doch nur wenig unter derselben in den Gufsstücken an. Dieselben zeigen sich stets mit einer starken Oxydschicht überzogen, während die Hohlräume, welche durch vom flüssigen Eisen absorbierte Gase entstanden sind, eine silberblanke Oberfläche zeigen. Um ein sicheres Gelingen der Gufsstücke zu ermöglichen, ist durchlässiger Formsand ein unerläfsliches Haupterfordernis und kann nicht genug die gröfste Sorgfalt in der Auswahl des Sandes nach dieser Richtung hin anempfohlen werden.

Eine dritte Art der Hohlraumbildung in Gufsstücken ist die Drusenbildung. Während die Blasenbildung innerhalb eines Gufsstückes die Festigkeit eines Gufsquerschnittes nur in verhältnismäfsig geringem Grade beeinflufst, hebt die Drusenbildung die Festigkeit des Gufsmateriales an dieser Stelle fast ganz auf. Die Hohlräume einer derartigen Druse sind angefüllt mit einem Gemengsel von Eisenkrystallen, unter denen die sogen. Tannenbaumkrystalle recht deutlich hervortreten. Die Bildung dieser Hohlräume oder auch nur lockeren Stellen kann man sich nur durch abnorme Schwindungserscheinungen beim Erkalten eines Gufsstückes erklären. Eine Nebenerscheinung hiervon ist das sogen. Nachsaugen des Eisens. Diese Erscheinungen treten am häufigsten an denjenigen Stellen eines Gufsstückes auf, bei denen die gröfsten Materialanhäufungen sich vorfinden. Daher ist es sehr ratsam, wie jeder erfahrene Giefser weifs, bei den Gufsstücken überall möglichst gleiche Wandstärken herzustellen, was aufserdem auch noch den Vorteil mit sich bringt, dafs die Spannungen im Gufsstücke gleichmäfsig verteilt werden.

Wenn das flüssige Eisen die Gufsform gleichmäfsig angefüllt hat, so erkalten diejenigen Teile, welche an den Formwänden dicht anliegen, zunächst, ziehen sich zusammen und das noch flüssige, an den stärkeren Teilen weiter von den Formwänden entferntere Material wird nachgesaugt. Ist das Eisen in dem Einguftrichter oder in den Steigern noch flüssig, so kann dasselbe bei der Schwindung nachlaufen und es wird sich keine Druse bilden können. Das nachgesaugte Eisen im Trichter mufs dann durch Nachgiefsen von frischem, heifsem Eisen ersetzt werden. In vielen Fällen sind die Kanäle schon erstarrt, durch welche flüssiges Eisen von aufsen her in die Form zum Nachsaugen eindringen kann und dann ist eine Drusenbildung in dem Gufsstücke die wahrscheinliche Folge. Namentlich die helleren Roheisensorten und das schon sehr oft umgeschmolzene Eisen zeigt diese unliebsame Eigenschaft in hohem Grade. Man verwende deshalb nur solches Brucheisen, von dem man weifs, wie oft dasselbe schon eine Schmelzung durchgemacht hat, um danach den Brucheisenzusatz zu neuen bekannten Eisenmarken bemessen zu können.

Auch bei Mischungen von neuem Roheisen, deren sonstige gute Eigenschaften man hinlänglich kennt, kommt ein Nachsaugen vor. Mehrseits ist beobachtet worden, dafs dieser Umstand dann

eintritt, wenn man Roheisenmarken, die fast ausschliefslich aus Roteisensteinen erblasen sind, mit Roheisenmarken mischt, welche fast nur aus Brauneisensteinen erblasen wurden. Werden Roheisenmarken von gleichartiger Abstammung gemischt, so zeigen sie das Nachsaugen (sogen. Lunkern) wenig oder gar nicht. Jedenfalls müssen in dieser Richtung noch eingehende Studien angestellt werden, und mögen diese Zeilen den Zweck haben, zu den Versuchen in dieser Richtung hin anzuregen. (Maschinenbauer; D. Ind.-Ztg. **25**. 395—96.)

Auflösen der ätherischen Öle. In der Deutsch-Österreich. Ztg. 1884. Nr. 66 findet sich in einem Artikel über das Auflösen der ätherischen Öle angegeben, dafs, um ein einigermafsen klares Fabrikat in der Likörfabrikation zu erhalten, es ratsam sei, die ätherischen Öle vorher in hundertprozentigem, also absolutem Alkohol zu lösen, und zwar in der mindestens vierfachen Menge desselben; erst dann soll der übrige Sprit in der nötigen Menge zugesetzt werden. So richtig dies auch im Prinzipe ist, so ist dies Verfahren in der Praxis doch nur bedingungsweise zu empfehlen, nämlich nur dann, wenn man wirklich guten, aus Feinsprit bereiteten absoluten Alkohol zur Verfügung hat. Der gewöhnliche absolute Alkohol des Handels wird aber meistens aus dem sogen. Alkohol der Spiritusraffinerien bereitet, ein Produkt, welches diese aber nur an die chemischen Fabriken absetzen können, und welches neben kleinen Mengen von Fuselöl bedeutende Mengen von polymerisierten Aldehyden enthält. Daher kommt es, dafs von solchem „Alkohol" bereiteter absoluter Alkohol der chemischen Fabriken beim Verdünnen mit Wasser einen unangenehmen Geruch zeigt und unrein schmeckt. Verwendet man also solchen absoluten Alkohol zum Auflösen der ätherischen Öle, so leidet die Feinheit der daraus dargestellten Liköre. War jedoch der absolute Alkohol aus Feinsprit oder sogen. Weinsprit dargestellt, so ist das Verfahren, die Öle erst in jenem aufzulösen, das übrigens nicht neu ist, unbedingt zu empfehlen. (Chem.-techn. Central-Anz. 1884. Nr. 51.)

Inhalt: Auflösen der ätherischen Öle 16. — Calmels, G., Einw. der primären Alkoholjodide auf Knallsilber 5. — Coblentz, V., Unters. der Kaliumbromide 11. — Colson, A., Verseifung der einfachen aromatischen Äther durch neutrale Körper 6. — Ellon, H., Äthylacetnatriumessigäther und Acetnatriumessigäther 6; Einwirk. von Natriumdisulfit auf Acetessigäther 6; Diacetyl- und Äthyldiacetylessigäther 6. — Feldhaus, S., Häminkrystalle 9. — Fuchs, P., Therapeutische Wirkung des Natriumnitrites 11. — Hautefeuille, P., und J. Margottet, Polymorphismus der Siliciumphosphate 4. — Hulwa, F., Schwemmkanalisation und Wasserversorgung von Breslau 11. — Knop, W., Analyse der Ackererden 12. — Krauss, G., Säuregehalt des Pflanzensaftes 8. — Kroupa, G., Bürette mit Ventilverschlufs von Joh. Greiner in München 12. — Le Chatelier, H., Über einen allgemeinen Ausdruck der Gesetze des chemischen Gleichgewichtes 2. — Lehmann, H., Die neueren Antipyretica 11. — Lenardson, R., Manaca 11. — Lerche, Fr., Schmelzen und Giefsen des Eisens 14. — Lukjanow, S., Aufnahme von Sauerstoff bei erhöhtem Prozentgehalte desselben in der Luft 10. — Marguerite-Delacharlonny, Neutrales Aluminiumsulfat 4. — Maumené, E. J., Zersetzung des Kupferoxydes durch die Wärme 5. — Moissan, H., Arsentrifluorid 4. — Müller, A., Spüljauchenreinigung durch Torffiltration 11. — Parsons, H. B., Krystallwasser im käuflichen Chininsulfat 11. — Scheurer-Kestner, A., Einwirkung von Eisenoxyd auf Sulfate 4. — Sperber, J., Das Molekularvolum 1.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metsger & Wittig** in Leipzig.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 2 ist erschienen.

№ 2. **Chemisches Central-Blatt.** 14. Januar 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Eine Modifikation der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungs-Methode,

von

Dr. H. Wilfarth,

Assistent an der Versuchsstation Bernburg.

Die Methode der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl[1] hat ihrer vielfachen Vorteile wegen und namentlich seit der ausführlichen Prüfung an der Versuchsstation Halle[2] bereits in vielen Laboratorien Aufnahme gefunden. Es hat die Methode nur den einen Übelstand, daſs bei manchen schwer zersetzbaren Substanzen das Erhitzen mit Schwefelsäure sehr lange Zeit, bis vier Stunden und darüber, in Anspruch nimmt, was namentlich in den dunklen Wintertagen, wenn man noch bei Tageslicht titrieren will, sehr störend ist. Da ich nun die Beobachtung machte, daſs die Gegenwart von Kupfersalzen diese Operation wesentlich abkürzt, so studierte ich das Verhalten verschiedener Metalloxyde in dieser Richtung, um eine Abkürzung der Zersetzungsdauer und somit eine wesentliche Verbesserung der Methode zu erreichen.

Ich verfuhr in der Weise, daſs ich 1 g der zu zersetzenden Substanz mit 20 ccm des Gemisches von Schwefelsäure und Phosphorsäure, wie es in Halle angewandt wurde, versetzte und 1 g des zu prüfenden Metalloxydes zufügte. Das Erhitzen geschah bei allen Versuchen auf dem Drahtnetze über freier Flamme. Man darf dies allerdings nur riskieren, wenn man über gut gekühlte Kolben aus Kaliglas (ca. 200 ccm Inhalt) verfügt, hat dann aber den Vorteil, daſs man einer viel geringeren Hitze bedarf, um ein lebhaftes Sieden zu unterhalten, als bei Anwendung eines Sandbades. Es wurde zunächst $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde lang bei ganz minimaler Flamme erwärmt, um das Überschäumen zu verhüten, dann während der heftigen Entwicklung der schwefligen Säure ca. $^1/_4$ Stunde bei etwas verstärkter Flamme und schlieſslich zum Sieden erhitzt. Die Zeit vom Eintritte des Siedens bis zum Endpunkte der Operation, d. h. wenn die Flüssigkeit hell rheinweinfarben geworden ist, wurde im nachfolgenden als Zersetzungsdauer bezeichnet. Da die Geschwindigkeit der Zersetzung abhängig ist von der Lebhaftigkeit des Siedens, und es schwierig ist, bei vergleichenden Versuchen ein ganz gleichmäſsiges Sieden zu unterhalten, so können die angegebenen Zahlen nur eine ungefähre Richtigkeit beanspruchen. Die Zersetzungsdauer betrug:

[1] Ztschr. f. analyt. Chem. **22.** 366.

[2] Chemikerztg. **8.** 432.

	Getrocknete Diffusionsrückstände	Kleeheu	Erbsen
Eisenoxyd	2 Stunden	1 Stunde	1 Stunde
Quecksilberoxyd	$^1/_8$ „	$^1/_2$ „	—
Manganoxyd	$2^1/_2$—3 „	$3^1/_2$ „	$3^1/_2$ „
Wismutoxyd	3 „	—	—
Zinnoxyd	$2^1/_2$ „	—	—
Bleioxyd	4 „	—	—
Mennige	4 „	—	—
Kupferoxyd	$1^1/_4$ „	$1^1/_2$ „	$1^1/_4$ „
Ohne Zusatz	4 „	$3^1/_2$—4 „	3—$3^1/_2$ „

Das Quecksilberoxyd hatte am schnellsten gewirkt; es war die Zeit auf $^1/_8$ reduziert, eine recht überraschende Wirkung. Leider zeigte es sich, dafs das Quecksilber, jedenfalls infolge Bildung von Mercurammoniumverbindungen, das Abdestillieren des Ammoniaks sehr verzögert, wenn auch schliefslich das richtige Resultat erhalten wird. Ich begann daher zunächst die Wirkung des Kupferoxydes einer ausführlicheren Untersuchung zu unterziehen.

Es zeigte sich, dafs gröfsere Mengen Oxyd nicht stärker wirken, wohl aber viel kleinere Gaben dieselbe Wirkung ausüben können, denn die Reaktion ist nur abhängig von der Quantität Kupfer, die sich in der Säure auflöst. Reine konzentrierte Schwefelsäure löst im Sieden nur 0,1 g CuO in 20 ccm. Rauchende Schwefelsäure löst nicht mehr. Nach weiteren Versuchen, die Löslichkeit zu verstärken, fand ich die Phosphorsäure als das geeignetste Mittel.

20 ccm konz. H_2SO_4 + 4 g P_2O_5 lösen 0,2 g CuO
20 „ „ + 10 „ „ 0,6 „ .

Demgemäfs wurde 1 g getrockneter Diffusionsrückstände im ersten Falle in $^3/_4$ bis 1 Stunde, im zweiten Falle schon in 20—25 Minuten oxydiert. Es ist also die Wirkung offenbar steigend mit der Menge des Kupfers, die durch Lösung in Aktion treten kann, während das ungelöste Salz wirkungslos bleibt.

Der Einfluſs des Metallsalzes ist nun so zu erklären, dafs es, ähnlich wie das Stickstoffoxyd bei der Schwefelsäuredarstellung wirkend, den Sauerstoff der Säure auf die organische Substanz überträgt, wobei das schwefelsaure Kupfer in seiner Zusammensetzung am Ende der Operation unverändert ist. Wenn nun so das Kupfer die Wirkung der Schwefelsäure nur unterstützt, nicht eigentlich eine wesentlich andere, intensivere Oxydation hervorruft, so war es von vornherein wahrscheinlich, dafs auch die Wirkung auf die Ammoniakbildung dieselbe sein würde und eine weitergehende Zersetzung des Ammoniaks nicht zu befürchten ist.

Nichtsdestoweniger führte ich eine Anzahl von Kontrollbestimmungen aus. Ich wählte dazu eine Anzahl verschiedener Futter- und Düngemittel, meist recht schwer zersetzbare, und konnte mich, da die KJELDAHL'sche Methode ja schon vielfach kontrolliert wurde, vorläufig damit begnügen, die Resultate der Analysen mit und ohne Zusatz einzuführen.

Ich führte die Bestimmungen ganz in der Weise aus, wie sie an der Versuchsstation Halle nach der oben zitierten Abhandlung gemacht werden. Die Substanzen wurden erhitzt, bis sie hell weingelb waren, und dann so weit abkühlen gelassen, dafs sie noch recht heifs sind, aber keine Feuererscheinung beim Zugeben des Pergamentes mehr stattfindet; es wurde nur soviel zugegeben, dafs eine bleibende, deutlich violette Farbe auftritt.

Für die Versuche ohne Zusatz benutzte ich 20 ccm eines Gemisches von:

800 ccm konzentrierter Schwefelsäure
200 ccm rauchender „
100 g Phosphorsäureanhydrid.

Für die Versuche mit Zusätzen wendete ich eine mehr P_2O_5 haltende Lösung an, die ich darstellte, indem ich in 1000 ccm konzentrierter Schwefelsäure 250 g Phosphorsäureanhydrid in kleinen Portionen unter Abkühlen eintrug; auch hiervon wurden 20 ccm verwendet.

Die zu prüfenden Substanzen waren in gewöhnlicher Weise zur Analyse vorbereitet; es wurde je 1 g genommen, bei dem reinen schwefelsauren Ammoniak und bei dem Eieralbumin wurden nur 0,3 g verwendet. Bei ersterem war der Stickstoff nicht nach der KJELDAHL'schen Methode, sondern durch direkte Destillation mit Kalilauge bestimmt.

Als Zusatz verwendete ich 0,5 und 1 g von bei 100° getrocknetem Kupfervitriol, also $CuSO_4 + H_2O$.

In folgender Tabelle gebe ich die Resultate meiner Analysen:

	Ohne Zusatz			Mit Kupfervitriol			Differenz gegen ohne Zus.	Dauer der Zersetzung	
	Proz. N	Proz. N	Mittel Proz. N	0,5 g p. c. N	1 g p. c. N	Mittel p. c. N		ohne Kupfer	mit Kupfer
								Stunden	
Getrocknete Diffusionsrückstände . . .	1,39	1,39	1,39	1,38	1,36	1,37	—0,02	4	$^3/_4$—1
Ledermehl	7,60	7,74	7,67	7,72	7,64	7,68	+0,01	3—$3^1/_2$	1—$1^1/_4$
Erbsen	3,55	3,49	3,52	3,57	3,51	3,54	+0,02	3—$3^1/_2$	1
Rapskuchen . . .	4,93	4,87	4,90	4,92	4,86	4,89	—0,01	$3^1/_2$	$1^1/_4$
Erdnufskuchen . . .	7,39	7,37	7,38	7,45	7,30	7,37	—0,01	$3^1/_2$	$1^1/_2$
Kleeheu	2,44	2,42	2,43	2,42	2,50	2,46	+0,03	$3^1/_2$—4	1—$1^1/_4$
Aufgeschloss. Fleischmehl	8,96	8,93	8,94	8,89	9,03	8,96	+0,02	2—3	$^3/_4$
Roh. norweg. Fischguano	8,73	8,73	8,73	8,65	8,65	8,65	—0,08	3—4	1—$1^1/_4$
Getrocknetes Blut . .	13,49	13,49	13,49	13,47	13,45	13,46	—0,03	$3^1/_2$	1—$1^1/_2$
Gedämpft. Knochenmehl	1,82	1,80	1,81	1,82	1,84	1,83	+0,02	2	$^1/_2$
Albumin aus Eiern .	14,07	14,00	14,03	14,00	14,14	14,07	+0,04	2—3	$^3/_4$—1
Schwefels. Ammoniak .	21,02	21,13	21,07	20,99	21,02	21,00	—0,07	—	2

Man ersieht aus diesen Zahlen, dafs die Bestimmungen mit und ohne Kupfersalz recht gut übereinstimmen, sowie, dafs die Ersparung an Zeit eine recht beträchtliche ist.

Bei den Versuchen mit Kupferzusatz wurde so lange erhitzt, bis die Farbe eine rein grüne ist, und dann abgekühlt, das Kupfersulfat schied sich vollständig aus und es blieb bei allen ziemlich gleichmäfsig eine rheinweinfarbene Lösung. Es wurde dann wieder erhitzt und mit übermangansaurem Kali oxydiert. Hat man das Erhitzen mit Schwefelsäure noch eine Zeit lang länger fortgesetzt, so bleibt beim Erkalten eine farblose Lösung, dann ist, wie ich glaube, ein Oxydieren unnötig.

Ob der Zusatz von Kupfersalzen der geeignetste ist, kann ich vorläufig noch nicht bestimmen, Eisen, in gewisser Weise angewandt, scheint mir beinahe noch besser zu wirken, doch bin ich noch mit Untersuchungen in dieser Richtung beschäftigt und mufs mir weitere Mitteilungen darüber vorbehalten.

Bernburg, den 18. Dezember 1884.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA

Wochenbericht.

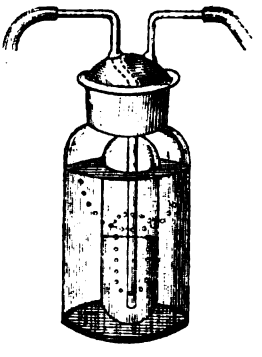
1. Allgemeines und Physikalisches.

Löwenherz, *Thermometer-Konstruktionen.* Vf. berührt kurz die ersten Instrumente für Wärmemessungen, welche in den letzten Jahren des 16. Jahrhunderts angefertigt wurden (DREBBEL, GALILEI); die florentinische Academia del Cimento konstruierte 1650 bereits Weingeistthermometer, welche als tiefsten Punkt den Eispunkt hatten. Es fehlte aber noch der zweite gemeinsame Punkt, welcher erst vergleichbare Beobachtungen ermöglichte. Nachdem NEWTON 1680 die Konstanz des Siedepunktes des Wassers mittels eines Leinölthermometers festgestellt, und HALLEY 1693 entdeckt hatte, dafs sowohl Quecksilber als Weingeist in der Thermometerröhre stets die gleiche Höhe erreichen, wenn man das Instrument in siedendes Wasser taucht, war FAHRENHEIT der erste, der Anfang des 18. Jahrhunderts den zweiten fixen Punkt praktisch anwendete, indem er als

Nullpunkt den Punkt annahm, den das Thermometer in einer Mischung von Eis und Salmiak erreichte, den Eispunkt auf 32° festsetzte und von da bis zum Siedepunkte des Wassers 180° zählte. RÉAUMUR wandte zuerst die achtzigteilige Skala vom Eis- bis zum Siedepunkte an, doch wurde seine etwas fehlerhafte Skala (der Nullpunkt lag um 0,8° zu hoch) erst von DELUC richtig gestellt. Die hundertteilige, nach CELSIUS (1742) benannte Skala ist die letzte der drei noch jetzt im Gebrauche befindlichen Thermometereinteilungen.

Bis Anfang dieses Jahrhunderts waren, auch zu wissenschaftlichen Zwecken, die Thermometer durchgängig mit einer aufsen befindlichen Papier-, Holz- oder Metallskala versehen. Anfang der zwanziger Jahre kamen die Stabthermometer, welche auf der Röhre selbst die Skala tragen, in Gebrauch; ihre Nachteile bestehen besonders in der leichten Zerbrechlichkeit und der Parallaxe, welche die Ablesung erschwert und stört. Viel besser sind die sogen. Einschlufsthermometer, bei welchen sich die Skala innerhalb der Umschlufsröhre befindet. Das Einschlufsthermometer scheint in Berlin 1816 oder 1817 von J. L. GREINER erfunden zu sein, nicht, wie bisher angenommen, um 1820 von GAY-LUSSAC. Wenigstens sind bereits vor 1820 derartige Thermometer konstruiert. Zuerst wurden nur Papierskalen eingeschlossen, dann Milchglasskalen. Den Nachteil, dafs diese Skalen sehr leicht Veränderungen erfahren, hat man in verschiedener unzureichender Weise abzuhelfen versucht. Erst in neuester Zeit, vor sechs bis sieben Jahren, hat der bewährte Mechaniker R. FUESS eine sinnreiche Konstruktion erfunden, welche jegliche Verschiebung, Veränderung etc. der Skala unmöglich macht. Der Vortragende erläuterte seine Angaben durch Vorzeigung von Thermometern aller Konstruktionen und besprach darauf die Maximum- und Minimumthermometer, besonders die neueren Konstruktionen von CASELLA, NEGRETTI und ZAMBRA, CAPPELLER und FUESS. Endlich erwähnte er noch kurz die Sonnen-, die Hypso- und Erdbodenthermometer. Zum Schlusse wurde noch die Herstellung der Thermometer, insbesondere der Einschlufsthermometer, erklärt. (Vortrag. geh. in d. Sitz. d. meteorolog. Ges. in Berlin am 2. Dez. 1884; Pharm. Handelsbl. N. F. 1884. Nr. 25. 49.)

F. Allihn, *Gaswaschflasche mit doppelt wirkender Vorrichtung.* Die Flasche besteht aus dem inneren cylindrischen Waschgefäfse, welches an das Zuleitungsrohr angeschmolzen ist, und der eigentlichen Waschflasche. Um den Apparat in Thätigkeit zu setzen, füllt man die Flasche zu etwa drei Viertel mit der Waschflüssigkeit und setzt den eingeschliffenen hohlen Stopfen auf, in welchen das Zuleitungsrohr mit dem daran befindlichen inneren Waschgefäfse und das Ableitungsrohr eingeschmolzen sind. Durch eine leichte Neigung der Flasche erreicht man, dafs die Flüssigkeit auch in das innere Gefäfs tritt, welches dieselbe bis zu dem in der oberen Hälfte angebrachten Löcherkranze erfüllt. Das Zuleitungsrohr ist an seinem unteren Ende offen, hat aber einige Millimeter höher zwei Reihen feiner Öffnungen, durch welche das Gas, in kleine Bläschen zerteilt, in das innere Waschgefäfs eintritt. Nachdem es durch die hier befindliche Waschflüssigkeit gezogen ist, gelangt das Gas durch die kreisförmig angeordneten Löcher desselben abermals in eine grofse Anzahl kleiner Bläschen zerteilt, in das Hauptgefäfs, und wird hier zum zweiten Male gewaschen. Auf diese Weise wird eine sehr vollständige Waschung erzielt. Die Flasche ist für den Laboratoriumsgebrauch bestimmt und ist namentlich zum Waschen starker Gasströme zu empfehlen. Sie ist von der Firma WARMBRUNN, QUILITZ u. Co. in Berlin zu beziehen. (Pol. J. **254**. 118.)



F. Allihn, *Trichter zum Filtrieren bei Luftabschlufs oder in einem beliebigen Gasstrome.* Der Trichter hat oben eine cylindrische Verlängerung von 1—2 cm Höhe, in welcher der in der Mitte mit Tubus versehene Deckel gut eingeschliffen ist. In dem Tubus befindet sich ein Stopfen und in der Bohrung des letzteren ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr. Der Trichter sitzt mittels eines durchlochten Stopfens auf dem Filtrierkolben, welcher ein seitliches Ansatzrohr trägt. Soll beim Filtrieren der Luftzutritt vermieden werden, so verbindet man die in den Tubus des Trichterdeckels luftdicht eingesetzte Glasröhre mit dem Ansatzrohre des Filtrierkolbens durch einen Schlauch. Die Luft, welche durch die herabtropfende Flüssigkeit aus dem Kolben verdrängt wird, strömt durch den Schlauch in den Trichter, und es kann somit niemals in dem Trichter eine Verdünnung oder in dem Kolben eine Verdichtung der Luft eintreten.

Will man in einem bestimmten Gasstrome filtrieren, so müssen doppelt durchbohrte Stopfen angewendet werden. Der Stopfen im Tubus des Trichterdeckels wird in diesem

Falle mit zwei rechtwinklig gebogenen Glasröhren versehen, deren eine den Gasstrom dem Trichter zuführt, während die andere ihn ableitet. Diese letztere wird durch einen Schlauch mit dem seitlichen Ansatzrohre des Filtrierkolbens verbunden. Auf diese Weise gelangt der Gasstrom in den Kolben; er verläfst ihn durch eine Ableitungsröhre, welche in die zweite Bohrung des im Kolbenhalse befindlichen Stopfens eingesetzt wird. Mittels des so angeordneten Apparates kann man z. B. hygroskopische Substanzen oder Flüssigkeiten in einem trocknen Luftstrome, leicht oxydierbare Körper im trocknen Kohlensäurestrome filtrieren. (Pharm. Ztg. **29**. 850.)

4. Organische Chemie.

E. Ostermayer und **W. Henrichsen,** *Synthese des α-Dichinolylins.* (Ber. Chem. Ges. **17**. 2444—52. 4. Okt. 1884 und Mitteil. a. d. amtl. Lebensmittelunters.-Anst. und chem. Vers.-Stat. zu Wiesbaden 1884. 124—36.)

E. Ostermayer, *Über einige neue Derivate des Dichinolylins.* Wenn man zu der entwässerten methylalkoholischen Lösung des Monobromdichinolylins, dessen Darstellung in der vorhergehenden Arbeit beschrieben wurde, Natrium bringt, so läfst sich aus der Reaktionsmasse eine Base isolieren, welche in sehr grofsen schönen, vollständig weifsen Blättern vom Schmelzpunkte 155—160° krystallisiert, deren vollkommene Reindarstellung aber nicht gelang. Die Analysen des sauren Sulfates und des Platindoppelsalzes deuten auf die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}N_2(OCH_3)$ hin. Wenn man 5 g Diamidodiphenetolchlorhydrat mit 12 g Schwefelsäure versetzt und nach dem Verjagen der gebildeten Salzsäure 3,5 g Nitrophenol und 15 g Glycerin der Mischung zusetzt, so erhält man nach der Beendigung der Reaktion, nach dem Abtreiben des überschüssigen Nitrophenols und nach Übersättigen mit Alkali beim Ausschütteln mit Äther eine ölige Base, welche bald fest wird und sich sehr rasch dunkelrot färbt. Des letzteren Verhaltens halber suchte Vf. beständigere Salze zu erhalten. Das Chlorhydrat der neuen Verbindung, weifse, bei 215 bis 220° schmelzende Nadeln, besitzt die Zusammensetzung:

$$C_{18}H_{10}\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ -N_2\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} 2HCl + H_2O,$$

ist also das Salz des Dioxäthyldichinolylins. Vf. beschreibt noch das Platindoppelsalz und das Jodmethylat der Base. (Mitteil. a. d. amtl. Lebensmittelunters.-Anst. u. chem. Vers.-Stat. zu Wiesbaden 1884. 133—36.)

A. Colson, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf aromatische Äther.* Durch successive Einwirkung von Phosphorpentachlorid und kaltem Wasser hat der Vf. gewisse organische Körper oxydiert. Bevor er jedoch diese gänzlich unerwartete Reaktion beschreibt, will er ein Wort über die Berührung aromatischer Äther mit verdünnten Wasserstoffsäuren mitteilen: das p-Xylenmonoäthylin löst sich selbst unter 100° in Chlorwasserstoffsäure und giebt Tolylendichlorid, Alkohol und Wasser:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2OC_2H_5\\ CH_2OH\end{matrix} + \begin{matrix}HCl\\ HCl\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CH_2Cl\\ CH_2Cl\end{matrix} + \begin{matrix}C_2H_5OH\\ H_2O\end{matrix}.$$

Die Äthyline der übrigen aromatischen Körper erleiden dieselbe Reaktion, wenn auch langsamer, sie lösen sich nicht in der Säure. In einer vorhergehenden Mitteilung (S. 375) hat der Vf. gezeigt, dafs die umgekehrte Einwirkung von Alkohol auf aromatische Chloride leicht von statten geht. Die Umkehrung der Reaktion ist also nicht zweifelhaft, da die direkten und umgekehrten Reaktionen bei allen Temperaturen stattfinden, und es war richtig, dafs Vf. auf diesen Fall die von BERTHELOT und PEAN DE SAINT-GILLES aufgestellten Gesetze der Ätherifikation zur Anwendung brachte.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Erhitzt man das p-Xylenmonoäthylin mit seinem $2^1/_2$ fachen Gewichte Phosphorpentachlorid, so entwickelt sich Chlorwasserstoff, Phosphorchlorür, Phosphoroxychlorid und Äthylchlorid. Die Flüssigkeit, welche in dem Ballon zurückbleibt, ist weinrot gefärbt. Gieſst man sie nach dem Abkühlen in kaltes Wasser, so erhitzt sich letzteres und beim Abkühlen scheiden sich farblose Nadeln von Terephtalaldehyd aus. Die Ausbeute wird vermehrt, wenn man das am Boden sich ansammelnde gelbliche Öl mit siedendem Wasser erschöpft, wodurch man noch 25 p. c. vom Gewichte des angewendeten Äthylins an Terephtalaldehyd erhält. Dieser ist identisch mit dem von GRIMAUX entdeckten Aldehyd. Er ist weifs, perlmutterglänzend, in siedendem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich, besitzt einen fliederartigen Geruch, schmilzt bei 113—114° und färbt alkoholische Lösungen von Cyankalium rot.

Die Reaktion ist übrigens in gewissem Sinne allgemein, denn wenn man Methylbenzyloxyd mit überschüssigem Pentachlorid behandelt, so entwickelt sich ebenfalls Methylchlorid und Phosphorchlorür, während im Ballon eine hauptsächlich aus Benzylchlorid bestehende Flüssigkeit zurückbleibt, welche, nachdem sie mit Natriumdisulfit aufgenommen ist, eine krystallinische Verbindung des letzteren mit Benzaldehyd giebt.

Die Einwirkung des Pentachlorides erklärt sich auf folgende Weise:

1. In der Kälte bis zu 100° wirkt das Reagens nur chlorierend in gewöhnlicher Weise, was durch die Bildung von Oxychlorid bewiesen wird:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2OC_2H_5\\CH_2OH\end{cases} + 2PCl_5 = 2POCl_3 + \begin{matrix}C_2H_5Cl\\HCl\end{matrix} + C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{cases}.$$

2. Bei höherer Temperatur bis 175° zersetzt sich das Pentachlorid bekanntlich in Trichlorid und Chlor, so dafs letzteres auf das Tolylenchlorid einwirkt und jede Methylgruppe desselben in Methylendichlorid umwandelt:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{cases} + 2PCl_5 = 2PCl_3 + 2HCl + C_6H_4\begin{cases}CHCl_2\\CHCl_2\end{cases}.$$

3. Die Einwirkung von Wasser erfolgt schliefslich nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CHCl_2\\CHCl_2\end{cases} + 2H_2O = C_6H_4\begin{cases}CHO\\CHO\end{cases} + 4HCl.$$

So rationell diese Erklärung auch erscheint, so ist sie doch nicht indiskutabel, denn das Pentachlorid wirkt schwer auf p-Xylenchlorid, und die Gruppe $CHCl_2$ zersetzt sich nicht immer sofort in der Kälte. Man mufs demnach glauben, dafs die drei Reaktionen nicht nach und nach, wie es die obigen Formeln ausdrücken, verlaufen, sondern dafs die beiden ersten gleichzeitig stattfinden, während die letztere durch die bei der Zersetzung des überschüssigen Pentachlorides frei gewordene Wärme erleichtert wird, oder dafs die Bildung eines chlorophosphorierten organischen Körpers, welcher durch Wasser und Alkohol zersetzbar ist, stattfindet. Wie dem auch sei, so zeigt die schliefsliche Bildung des Aldehydes, dafs das Phosphorpentachlorid auf die aromatischen Seitenketten einwirkt und direkt oder indirekt einen Teil seines Chlors für Wasserstoff substituiert. (C. r. **99**. 975 bis 977. [1.*] Dez. 1884.)

A. Bartoli und **G. Papasogli**, *Über die Oxydation der Kohle.* In einem früheren Aufsatze über die Bildung des Honigsteines hatten die Vff. das Vorkommen dieses Minerales in kohleführenden Schichten in der Weise erklärt, dafs sich die Mellithsäure und weiter die mellithsaure Thonerde oder der Honigstein bilde infolge einer Oxydation der Kohle durch den elektrolytischen Sauerstoff, der von der Zersetzung der Imbibitionswässer durch die Erdströme entwickelt wird. Diese Erklärung stützt sich auf die Thatsache, dafs Kohle unter dem Einflusse eines elektrischen Stromes in einem Elektrolyten sich oxydiert und direkt oder mittels des Mellogens Mellithsäure erzeugt.

In diesen Versuchen aber waren die Kohlen, welche benutzt wurden, nicht die, zwischen denen der Honigstein vorkommt, sondern Gaskohle und Graphit; es mufsten daher, um die aufgestellte Hypothese direkt zu prüfen, auch die natürlichen Kohlen dem Experimente unterworfen werden, und zwar die eigentlichen fossilen Kohlen und besonders die Braunkohlen. Es stellte sich aber ein wesentlicher Übelstand heraus, da die Braunkohlen zwar in feuchtem Zustande gute Elektrizitätsleiter sind, aber wenn man mit ihnen dieselben Experimente macht, wie mit Graphit, Gas- und Holzkohle, werden sie bei der Elektrolyse so schnell aufgelöst, dafs die Wirkung der Elektrizität nicht lange genug anhält und Oxydationsprodukte nur spärlich sich bilden. Es mufste daher die elektrische Behandlung verlassen und die Oxydation der Braunkohlen mittels unterchlorigsaurem Natron untersucht werden.

Zehn verschiedene Sorten von Braunkohlen und aufserdem einige künstliche Kohlen sind der Einwirkung dieses starken Oxydationsmittels ausgesetzt worden. Die bei diesen, je nach der Art der Kohle, mehr oder weniger heftigen Reaktionen auftretenden Produkte sind stets eingehend analysiert worden. Alle Braunkohlen ergaben nun identische Resultate, auch die künstlichen Kohlen, selbst wenn sie von dem unterchlorigsauren Natron erst bei höherer Temperatur angegriffen wurden; nur die geglühte Holzkohle, die Gaskohle, der Graphit und der Diamant wurden vom Hypochlorit nicht angegriffen, aber die drei ersten lassen sich durch Elektrolyse oxydieren.

Es ergab nun diese Untersuchung, dafs durch die Wirkung des unterchlorigsauren Natrons alle natürlichen und künstlichen Kohlen, die 1 p. c. oder mehr Wasserstoff enthalten, vollständig zerstört werden. Alle gaben Kohlensäure, Oxalsäure, Mellithsäure und einen sauren Körper, der in gröfserer Menge als die übrigen Säuren vorhanden, bisher

noch nicht näher bestimmt ist; die Braunkohlen entwickelten aufserdem Chloroform, die Steinkohle ein stark reizendes Gas, das aber verschieden war von dem, welches die tierische Kohle entwickelt, und die Gasprodukte der Holzkohle und der Lampenrufs waren geruchlos.

Die eingangs angeführte Hypothese von der Bildung des Honigsteines ist somit durch diese Versuche hinreichend gestützt. (L'Orosi **7.** Mai 1884; Naturf. **17.** 483.)

A. Bartoli und **G. Papasogli,** *Elektrolyse der Mellithsäure.* Bei der Elektrolyse von destilliertem Wasser durch eine Batterie von 1200 DANIELL'schen Elementen mittels Elektroden von reinster Kohle hatten die Vff. in einfachster Weise die Synthese von Mellithsäure erhalten. Gleichzeitig hatten sie neben dieser Säure drei andere Benzocarbonsäuren, unter diesen auch die Hydromellithsäure, erhalten; es war nun von Interesse, zu entscheiden, ob diese anderen Säuren herrührten von der Elektrolyse der Mellithsäure, nach dem diese gebildet worden, oder ob die Bildung der verschiedenen Säuren eine gleichzeitige sei und herrühre von der Oxydation jenes Zwischenproduktes, das sie mit dem Namen Mellogen belegt hatten und das sich bei den Elektrolysen mittels Kohleelektroden stets bildete.

Zur Entscheidung dieser Frage unternahmen die genannten Forscher die Elektrolyse der Mellithsäure, und zwar gesättigter Lösungen des Natronsalzes. Sie gelangten dabei zu folgenden Ergebnissen:

1. Bei der Elektrolyse des Natronmellates entwickelt sich an der positiven Elektrode ausschliefslich Kohlensäure und reiner Sauerstoff, während sich an derselben Mellithsäure regeneriert; an der negativen Elektrode entwickelt sich ausschliefslich Wasserstoff in gleichem Volum, wie in einem in denselben Kreis eingeschalteten Voltameter. 2. Beim Fortsetzen der Elektrolyse bildet sich keine Hydromellithsäure, sondern es entsteht, wie zu erwarten war, kohlensaures Natron und eine geringe Menge einer die Flüssigkeit rot färbenden Substanz, welche wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt ist und mit der Dauer der Elektrolyse verschwindet. Schliefslich ist die ganze Mellithsäure zerstört und der Elektrolyt enthält nur Natroncarbonat.

Dieses Ergebnis schliefst die erste der oben aufgestellten Möglichkeiten für die Bildung der Benzocarbonsäuren aus und macht die zweite wahrscheinlich. (L'Orosi **7.** Juli 1884; Naturf. **17.** 484.)

G. Baumert, *Weitere Untersuchungen über den flüssigen Teil der Alkaloide aus Lupinus luteus.* Durch diese Arbeit in Verbindung mit der vorhergehenden (**84.** 443) ist abweichend von früheren Angaben erwiesen, dafs in Lupinus luteus nur zwei Alkaloide enthalten sind, nämlich: Lupinin, $C_{21}H_{40}N_2O_2$, ein gut krystallisierendes tertiäres Diamin, und Lupinidin, $C_9H_{15}N$, ein flüssiges, aber mutmafslich krystallisierendes Hydrat, $C_8H_{15}N + H_2O$ bildendes Monamin. (Landw. Vers.-Stat. **31.** 139—53.)

B. Röse und **E. Schulze,** *Über einige Bestandteile des Emmenthaler Käse.* (Landw. Vers.-Stat. **31.** 115—37.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

L. Brasse, *Über das Vorkommen von Diastase in den Blättern.* Die Thatsache, welche der Vf. durch seine Untersuchungen festgestellt hat, ist das konstante Vorkommen von Diastase in den von ihm untersuchten Blättern, nämlich in denen der Kartoffel, der Georgine, des Topinambour, des Mais, der Zuckerrübe, des Tabaks und des Ricinus, sowie in den reifenden Samen des Mohns, der Sonnenblume und des Ricinus. Die Diastase wurde nach dem Verfahren von DUBRUNFAUT extrahiert. Nachdem man die Blätter, resp. Samen im Mörser zerquetscht hatte, wurden sie mit kaltem Wasser digeriert, nach 24 Stunden ausgepreſst und der Saft mit seinem $1^1/_2$ fachen Volum 90—93 prozentigem Alkohol versetzt und filtriert. Das Filtrat wurde von neuem mit derselben Menge Alkohol versetzt und stehen gelassen; nach dem Absetzen dekantierte man die klare Flüssigkeit und sammelte den Bodensatz auf einem Filter, wo man ihn zwei- bis dreimal mit einer kleinen Menge 65 prozent. Alkohol auswusch. Die Diastase, falls solche vorhanden war, findet sich dann in diesem Niederschlage. Um ihre Gegenwart nachzuweisen, bringt man in einen Kolben von 60 ccm 0,5 g Stärke, zu Kleister verkocht, 10 ccm wässerige Lösung der Diastase und 20 ccm Wasser. Der Kolben wird hierauf im Wasserbade auf 63° erwärmt und daneben ein gleicher Ballon ebenso behandelt, welcher nur diastatische Lösung enthält. Der gebildete Zucker wird durch Differenz bestimmt. Jeder Ballon wurde mit einem Korke verschlossen und erhielt einen Zusatz von zehn Tropfen Chloroform. Aufser der Analyse wurde stets noch eine mikroskopische Untersuchung gemacht. Es fanden sich in keinem Falle in der Flüssigkeit Mikroben und in allen Fällen wurde

die Stärke ganz wie gewöhnlich umgewandelt. Sie gab einen reduzierenden Zucker, gemengt mit Dextrin. (C. r. **99**. 878—79. [17.*] Nov. 1884.)

A. Ladureau, *Über das Ammoniakferment.* Die Untersuchungen des Vf's. gingen dahin, die Natur desjenigen Fermentes, welches den Harnstoff in Ammoniumcarbonat zersetzt, zu studieren und dessen Rolle und Verbreitung in der Natur zu bestimmen. Dasselbe kommt in beträchtlichen Mengen im Boden, in der Atmosphäre, in den Tagewässern des Bodens, sowie in den vielen Grundwässern vor. Es wirkt ebenso leicht im Barometervakuum, wie unter normalem Drucke oder bei drei Atmosphären. Es zersetzt den Harnstoff leicht bei Gegenwart von Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure und Stickoxydul. Mit Ausnahme von Chloroform, welches seine Wirkungsfähigkeit sehr vermindert, sind die übrigen Anästhetika ohne Wirkung darauf. Was die Antiseptika betrifft, so sind ziemlich grofse Mengen davon nötig, um den Eintritt der Gärung zu verhindern.

Die Rolle, welche dieses Ferment in der Natur spielt, ist sehr bedeutend; es zersetzt allen im Tierreiche produzierten Harnstoff in Salze, welche von den Pflanzen assimiliert werden, und stellt sonach jeden Tag Millionen von Kilogrammen Ammoniaksalz den Pflanzen zur Verfügung. Der Vf. beabsichtigt, eine Substanz aufzufinden, welche fähig ist, die Einwirkung dieses Fermentes momentan zu verhindern, um dadurch den beträchtlichen Stickstoffverlust, welchen die Landwirtschaft durch die Umwandlung des Harnstoffes in flüchtiges Ammoniumcarbonat erleidet, zu verhüten. (C. r. **99**. 877—78. [17.* Nov.] 1884.)

V. Marcano, *Über die Peptongärung.* Um irgend einen Eiweifskörper, z. B. Fibrin, in Pepton zu verwandeln, hat man sich bis jetzt immer der vereinigten Wirkung von tierischem Pepsin und Salzsäure bedient, welch letztere man nach Beendigung der Verdauung mit Natriumcarbonat sättigte. Dieser Prozefs ist bis jetzt der einzige geblieben, den man praktisch ausgeführt hat, denn die vegetabilischen Pepsine sind noch ziemlich unzugänglich. Das so erhaltene Pepton, dessen Herstellungskosten viel zu hoch sind, um es zu einem geeigneten Nahrungsmittel zu machen, besitzt übrigens mehrere Mängel. Zuerst ist es durchaus nicht rein, es enthält Chlornatrium, welches man nur durch Dialyse trennen kann, besitzt einen widerlichen Geruch und läfst sich schwer aufbewahren.

Schon DUCLAUX hat bei seinen Untersuchungen über die Milch die Mikroben studiert, welche das Caseïn und mehrere andere Eiweifskörper in Pepton umwandeln. Danach hat CHICANDARD konstatiert, dafs die Brotgärung hauptsächlich in einer Peptonisierung des Klebers durch Einwirkung einer Bakterie bewirkt wird, und zu demselben Resultate ist auch der Vf. gekommen, indem er dabei die gleichzeitige Umwandlung des Mehles in Dextrin, Zucker und Alkohol durch denselben Organismus wenigstens bei der Brotgärung in den Tropen nachwies.

Mit dem Namen Peptongärung hat man diese Umwandlung der Eiweifskörper in Pepton durch Einwirkung von lebenden Mikroorganismen bezeichnet, doch ist diese Gärung bis jetzt ohne praktische Anwendung geblieben.

Das Studium der Gärungserscheinungen in den tropischen Klimaten hat den Vf. über die Peptongärung zu einigen unerwarteten Resultaten geführt. Er macht in der folgenden Arbeit hierüber einige thatsächliche Mitteilungen, ohne sich dabei in Hypothesen einzulassen und ohne zu untersuchen, ob jene sich der einen oder anderen der bis jetzt bestehenden Annahmen anpassen.

Wenn man einige Tropfen Agavesaft auf gehacktes Fleisch bringt, welches in einem Ballon mit Wasser bedeckt ist und bei einer Temperatur von 35—40° stehen bleibt, so tritt bald eine aktive Gärung unter Entwicklung geruchloser Gase ein. 36 Stunden später ist das Fibrin verschwunden und man erhält eine Flüssigkeit, welche reich an Pepton ist, da die Menge desselben ungefähr 20 p. c. von dem angewendeten frischen Fleische beträgt. Sättigt man den Agavesaft mit Chloroform, so wird durch dieses Antiseptikum die Einwirkung des ersteren auf Pepsin aufgehoben. Um in dieser Hinsicht jeden Zweifel zu beseitigen, wurden durch successive Kulturen in Zuckerlösungen einige Tropfen Agavesaft gesät; letzterer, welcher unter dem Mikroskope eine gut entwickelte Mucorinee zeigte, wirkte, wenn er auf mit Wasser befeuchtetes frisches Fleisch gebracht wurde, ebenso gut ein, als der ursprüngliche Saft.

Dieses Verhalten ist der Agave nicht eigentümlich, sondern zeigt sich auch bei den Säften verschiedener Früchte. Der Saft von Papaya erwies sich trotz des in ihm enthaltenen Pepsins verhältnismäfsig nur schwach wirksam, während andere Säfte, aus denen es nicht möglich war, irgend eine Verdauungssubstanz zu extrahieren, z. B. der Zuckerrohrsaft, eine viel höhere peptonisierende Wirkung äufserten.

Das rohe Pepton, welches man durch dieses Verfahren erhält, giebt bei der Analyse 10 p. c. Stickstoff und etwa 1,4 p. c. Mineralsalze. Seine Reaktionen charakterisieren es

als ein sehr reines Pepton, weil es mit Ferrocyankalium und Essigsäure keinen Niederschlag giebt; hiernach hat eine sehr vollständige Verdauung trotz der Raschheit des Vorganges stattgefunden.

Der Mechanismus der Auflösung des Fibrins durch geformte Fermente bestätigt die allgemeine Ansicht über die Einwirkung der niederen Organismen auf unlösliche Substanzen: neben dem Pepton bildet sich nämlich zu gleicher Zeit Pepsin, welches man leicht in der bekannten Weise durch Phosphorsäure und Kalkwasser isolieren kann. Der Vf. hat nachzuweisen versucht, ob sich bei dieser Peptongärung Äthylalkohol bildet. Die Analyse ergab, daſs bei der Peptonisation von 4 kg Fleisch kaum 0,5 ccm Alkohol entstehen, dagegen ist unter den Produkten der Peptongärung die Gegenwart von Milchsäure leicht nachzuweisen.

Die Peptongärung giebt ein sehr einfaches und ökonomisches Mittel, um gröſsere Mengen von sehr reinem Pepton in einigen Stunden zu niedrigem Preise herzustellen. Man könnte sie in vorteilhafter Weise benutzen, um Fleisch im groſsen in einer anderen Nährform auszuführen, als in der des Fleischextraktes. (C. r. **99**. 811—13. [10.*] Nov. 1884.)

A. v. Planta, *Über die chemische Zusammensetzung des Blütenstaubes der Haselstaude.* (Landw. Vers.-Stat. **31**. 97—114.)

F. Stohmann, *Wärmewerte der wichtigsten Nährstoffe und Körperbestandteile.* Zur Beurteilung der Leistung eines lebenden Organismus im allgemeinen ist die Kenntnis der in ihm vor sich gehenden Veränderungen und chemischen Umsetzungen unbedingt erforderlich; zur rechnerischen und quantitativen Ableitung der Arbeitsleistung aus dem dem Körper zugeführten Nährmateriale aber ist die Ermittelung der Wärmewerte dieser Nährstoffe absolute Vorbedingung. Über die Wärme, welche die Nährstoffe und Körperbestandteile bei ihren chemischen Umsetzungen, resp. bei ihrer Verbrennung entwickeln, waren aber bisher nur sehr wenig und vereinzelte Werte bekannt. Der Vf. hat daher mit einer Reihe von Schülern diese sehr mühsame und zeitraubende Arbeit unternommen und die Resultate, die bisher erzielt worden sind, in einer ersten Mitteilung bekannt gemacht.

Zunächst beschreibt er die im Vereine mit C. v. RECHENBERG ausgebildete und genau geprüfte Untersuchungsmethode, auf welche hier, unter Hinweis auf die Originalarbeit, nicht eingegangen werden kann. In einem zweiten Abschnitte der Abhandlung werden die Untersuchungen über die Wärmewerte der wichtigsten Nährstoffe und einiger Körperbestandteile geschildert, an welcher Arbeit sich auſser den bereits Genannten noch H. WILSING und P. RODATZ beteiligten. Im ganzen sind 56 Substanzen und einzelne noch unter verschiedenen Bedingungen untersucht, und bei jeder aus einer gröſseren Anzahl von Einzelbestimmungen die Mittelwerte abgeleitet. Hier können nur die Resultate, welche bei gröſseren Gruppen oder wichtigeren Substanzen erhalten wurden, wiedergegeben werden.

Die stickstofffreien Körper, und zwar: 1. die Kohlehydrate, von denen zehn untersucht wurden, lieferten folgende Gruppenwerte: die Dextrosegruppe, ($C_6H_{12}O_6$), ergab im Durchschnitte pro Gramm eine Wärme von 3678 cal. Die Rohrzuckergruppe, ($C_{12}H_{22}O_{11}$), 3941, und die Stärkemehlgruppe, ($C_6H_{10}O_5$), 4101 cal. (Cellulose 4146, Stärkemehl 4116 cal.)

2. Unter den organischen Säuren gaben pro Gramm der Substanz Oxalsäure 569, Bernsteinsäure 2937, Weinsäure 1744, Citronensäure 2393, Benzoesäure 6268 cal.

3. In der Reihe der Fette wurden die Bestandteile Glycerin (= 4305 cal) und die verschiedenen Fettsäuren bestimmt; von diesen seien als Beispiel erwähnt: Capronsäure 7157 cal, Caprinsäure 8449 cal, Myristinsäure 8989 cal, Stearinsäure 9412 cal. Dann wurden Öle untersucht und der Wärmewert des Leinöles = 9302, des Olivenöles = 9314, des Mohnöles = 9431 und des Rüböles = 9481 cal gefunden; weiter wurden untersucht die Ölsäuren und die Extrakte der ölhaltigen Pflanzen.

Zum Schlusse folgten die Tierfette, welche im Durchschnitte den Wärmewert 9372 pro Gramm Fett ergaben (den kleinsten Wert ergab Ochsenfett, den höchsten Nierenfett des Menschen). Butter endlich hat einen Wärmewert von 9179 cal pro Gramm.

Unter den Eiweiſsstoffen ergaben: Fibrin den Wärmewert 5508 pro Gramm Substanz, Eieralbumin 5577, Casein 5715, krystallisiertes Eiweiſs 5595, Paraglobulin 5634 und Conglutin 5359 cal. Auſserdem wurden untersucht: Fleisch (Filet) 6031, völlig entfettetes Fleisch 5321, Roggenbrot frisch 2721, wasserfrei 4411, Weizenbrot frisch 2802, wasserfrei 4295 cal.

Endlich seien noch die Wärmewerte der nachstehenden wichtigen Derivate des Eiweiſs hier angeführt. Für Harnstoff fand Vf. den Wärmewert 2467, Hippursäure 5625, Harnsäure 2620, Glykokoll 3050 und Asparagin 3423 cal.

Von besonderem Interesse ist hier zu bemerken, dafs die Bestimmungen von RUBNER über die Vertretbarkeit der Nährstoffe im Stoffwechsel der Tiere mit den hier bestimmten Wärmewerten für die Kohlehydrate sehr gut und für die Eiweifsstoffe noch ziemlich gut übereinstimmen. (Landw. Jahrb. **13.** 513; Naturf. **17.** 464.)

Aimé Girard, *Untersuchungen über die Zuckerbildung in der Zuckerrübe.* (C. r. **99.** 808—11. [10.*] Nov. 1884.)

Kirchner, *Ein bemerkenswerter Fall von Düngerfälschung.* (Landw. Post 1884. Nr. 26; SCHEIBLER's N. Z. **13.** 174—77. Halle.)

G. Lechartier, *Über den Gebrauch kalihaltiger Düngemittel in der Bretagne.* (C. r. **99.** 658—61. [20.*] Okt. 1884.)

F. Röhmann, *Über die Beziehungen des Ammoniaks zur Glykogenbildung in der Leber.* Kaninchen, welche neben Kohlehydraten (Stärke, Zucker und Salze) Asparagin mit der Nahrung erhalten hatten, enthielten in der Leber drei- bis elfmal soviel Glykogen, wie nur mit Kohlehydraten gefütterte. Dieselbe Wirkung hatte kohlensaures Ammoniak in Mengen von 2—4 g pro Tag. Kohlensaure Alkalien übten diesen Einfluſs nicht aus. Vf. hebt hervor, daſs nach diesen Versuchen ein Endprodukt des Stoffwechsels an einer charakteristischen Zellfunktion, der Glykogenbildung, beteiligt ist, ein Verhältnis, das unsere Anschauungen über die Bedeutung der Endprodukte wesentlich zu modifizieren geeignet ist. (Centralbl. f. klin. Mediz. 1884. Nr. 36; Med. Centralbl. **22.** 862.)

Emil Pfeiffer, *Über den Einfluſs einiger Salze auf verschiedene künstliche Verdauungsvorgänge.* I. Einwirkung der Salze auf die künstliche Fibrinverdauung durch Pepsin. II. Einwirkung der Salze auf die künstliche Fibrinverdauung durch Pankreasextrakt. III. Einwirkung der Salze auf die künstliche Umwandlung von Stärke in Traubenzucker durch Speicheldrüsen- und Pankreasextrakt. IV. Einfluſs der Salze auf die Emulsionierung der Fette durch Galle. V. Einfluſs der Salze auf die Diffusion der Peptonlösungen durch Pergamentpapier.

Von diesen Kapiteln dürfte das Ergebnis von III. und V. am meisten interessieren. Unter den angewandten Salzen (Magnesiumsulfat, Natriumcarbonat, Natriumsulfat und Chlornatrium) beschleunigt ein Zusatz von Kochsalz die Umwandlung der gekochten Stärke in Zucker ganz auſserordentlich. Eine Probe Stärkelösung, welche mit Chlornatrium versetzt ist, wird in einem Drittel bis Viertel der Zeit stärkefrei sein, welche eine nicht mit Kochsalz versetzte, gleich konzentrierte und mit dem gleichen Fermentzusatze versehene Stärkelösung gebraucht, um dieses Ziel zu erreichen. Die Schnelligkeit des Saccharifizierungsprozesses wächst mit der Zunahme des Gehaltes der Lösung an Kochsalz. Das kohlensaure Natron verzögert den Umwandlungsprozeſs ganz beträchtlich; gröſsere Mengen dieses Salzes scheinen die Invertierung der Stärke in Zucker durch Pankreasextrakt sogar ganz aufzuheben. Auch das Natrium- und Magnesiumsulfat verlangsamen die Umwandlung der Stärke in Zucker auſserordentlich. Am wenigsten von letzteren beiden Salzen scheint das Magnesiumsulfat zu hemmen.

Was die Diffusion anbetrifft (V.), so geht aus den mitgeteilten Versuchen hervor, daſs der Zusatz von $^1/_2$—1 p. c. Koch- oder Glaubersalz zu den Peptonlösungen den Übertritt des Peptons durch die Membran befördert, daſs aber der befördernde Einfluſs des Kochsalzes ein viel gröſserer ist, als der des Glaubersalzes. (Mitteil. a. d. amtl. Lebensmittel-Unters.-Anst. u. chem. Vers.-Stat. zu Wiesb. 1884. 174—98.)

7. Analytische Chemie.

Otto Schweissinger, *Jodgalläpfeltinktur als Reagens.* Jod bringt in alkalischer Lösung von Gerbsäure eine rosenrote Färbung hervor. Giebt man zu etwa 20 ccm gewöhnlichen Brunnenwassers zwei Tropfen Jodgalläpfeltinktur, wie sie in Apotheken häufig gebraucht wird, so tritt eine rosenrote Färbung auf, welche nach einiger Zeit wieder verschwindet. Destilliertes Wasser giebt diese Färbung nicht; kocht man es dagegen mit etwas Kaliumcarbonat, so tritt die Reaktion mit groſser Deutlichkeit ein; noch schärfer wird die Rotfärbung, wenn das Wasser etwas freie Kohlensäure, resp. zweifach kohlensauren Kalk enthielt. Weitere Versuche ergaben, daſs die erwähnte Reaktion allen Alkalien und alkalischen Erden, sowie deren kohlensauren, doppeltkohlensauren, borsauren, phosphorsauren Salzen, kurz allen schwach alkalisch reagierenden Körpern eigen ist. 20 ccm einer Lösung von 1 Tl. Kaliumcarbonat in 100 000 Tln. Wasser gaben mit dem Reagens eine intensive Rotfärbung, ja sogar bei einer Verdünnung von 1 in 100 000 trat diese Reaktion noch ein. Chloride und Sulfate geben weder, noch hindern sie die Reaktion. (Pharm. Ztg. **29.** 831. Heidelberg.)

Philip S. Brito, *Nachweis von Jod bei Gegenwart grofser Mengen Brom.* Das gewöhnliche Verfahren besteht darin, dafs man eine Lösung, in der man die Anwesenheit von Jod oder Brom voraussetzt, mit Chlor behandelt und dann mit Chloroform ausschüttelt. Die violette Färbung des letzteren weist Jod, die dunkelbraune Brom nach. Enthielt aber eine Substanz von dem einen Halogen wenig, von dem anderen viel, so wird die Farbe des ersteren maskiert. Ist der Gehalt an Jod überwiegend, so kann man dasselbe durch Zusatz von Kupfersulfat und Schwefelsäure beseitigen; findet sich dagegen das Brom in gröfserer Menge, so läfst sich durch Zusatz eines oder zweier Krystalle von Eisenvitriol die braune Farbe vollständig beseitigen und dadurch die geringste Spur von Jod in der Chloroformlösung nachweisen. Als Beweis für die Empfindlichkeit der Probe führt Vf. an, dafs in einem Bromkalium, welches für rein gehalten wurde und im Laboratorium als Reagens diente, dennoch nach Zusatz von Eisenvitriol eine Spur von Jod als Verunreinigung nachgewiesen werden konnte. Dieses Verhalten des Broms ist wahrscheinlich auf seine oxydierende Wirkung zurückzuführen. Ob sich diese Entfärbung eignet, um das Brom volumetrisch zu bestimmen, mufs durch Versuche erprobt werden. (Chem. N. **50.** 210. 31. Okt. 1884. Edinburgh.)

F. Tenney, *Elektrolytische Bestimmung des Bleies als Bleisuperoxyd.* Diese giebt nach des Vf's. Erfahrungen gute Resultate. Wenn die Lösung nicht mehr als 20 mg Blei und 10—20 p. c. freie Salpetersäure enthält, so kann das Bleisuperoxyd auf der Elektrodenplatte gewogen werden; ist mehr Blei vorhanden, so verwendet man die Platinschale als positiven Pol und wäscht in dieser das Superoxyd durch Abgiefsen. Bei mehr als 20 p. c. Salpetersäure ist die Fällung unvollständig. (Engineer. and Mining Journ. 1884. **37.** 103; Pol. J. **254.** 299.)

J. Skalweit, *Die Anwendung des Refraktometers in der Bieranalyse.* Erster Teil. (Rep. anal. Chem. **4.** 321—26. Hannover.)

Henry Maclagan, *Kerner's modifizierte Probe auf Chinin.* (Deutsch-Amer. Apoth.-Ztg. **5.** 468.)

C. H. Wolff, *Nachweis von Teerfarbstoffen in damit gefärbtem Rotweine.* (Pharm. Centralh. **25.** 473—74.)

Jay, *Nachweis von Teerfarbstoffen im Weine mittels Amylalkohol und Ammoniak.* (Bull. de Paris **42.** 166—67.)

Max Barth, *Die Glycerinbestimmung bei der Weinanalyse.* (Pharm. Centralh. **25.** 483—488.)

H. Pellet, *Über die verschiedenen Verfahren zur direkten Bestimmung des Zuckers der Rübe.* (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Z.-Ind. **21.** 1240—47.)

Karl Bohland, *Beiträge zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffes im Harn.* PFLÜGER hat nachgewiesen (**80.** 251; **81.** 11), dafs das LIEBIG'sche Verfahren der Titration des Harnstoffes ohne Neutralisation und das Verfahren mit alternierender Neutralisation ungenaue und im allgemeinen zu kleine Werte giebt, dafs aber das von ihm ermittelte Verfahren der stetigen Neutralisation bei reinen Harnstofflösungen absolut genaue Werte liefert.

Um eine Vergleichung des durch Verbrennung des Harns ermittelten Stickstoffgehaltes mit dem aus dem richtig titrierten Harnstoffe berechneten ermöglichen zu können, hat der Vf. eine Reihe von vergleichenden Bestimmungen ausgeführt. Bei denselben wurde der Harnstoff nach PFLÜGER titriert und gleichzeitig der Stickstoffgehalt nach DUMAS, zum Teil auch nach WILL-VARRENTRAPP ermittelt. Eine derartig vergleichende Untersuchung erschien schon durch die Erwägung geboten, dafs durch Quecksilbernitrat aufser dem Harnstoffe noch sehr viele andere, wenn auch in geringer Menge, vorhandene Körper gefällt werden.

Die mitgeteilten Versuchsergebnisse, welche bei den Untersuchungen von 63 Harnproben (darunter 16 Proben Menschenharn, 4 Proben künstlicher Harn, hergestellt aus genau abgewogenen Mengen von Harnstoff, Natriumchlorid, -sulfat und -phosphat, und 43 Proben Hundeharn) erhalten worden waren, zeigten zunächst, dafs bei der Versuchsreihe mit Menschenharn durch die Titration immer zu viel Stickstoff gefunden wurde.

Die Titration von Hundeharn nach reiner Fleischkost, welcher demnach nur wenig andere stickstoffhaltige Körper aufser dem Harnstoffe enthält, ergab zuweilen mit der Verbrennung übereinstimmende Resultate, zuweilen aber auch etwas höhere Werte, die nicht mehr im Bereiche der Fehlergrenzen beider Methoden lagen. Dieses Resultat kann nicht überraschen, wenn man bedenkt, dafs der Hund auch bei reiner Fleischnahrung immer Glykogen und andere Kohlehydrate etc. erhält, und dafs im Hundeharn die Kynurensäure in wechselnden Mengen enthalten ist.

Jene annähernde, resp. völlige Übereinstimmung zwischen Titration und direkter Stickstoffbestimmung trat aber nur dann ein, wenn das Fleisch schon längere Zeit gefüttert worden war, während bei direktem Anschlusse der Fleischkost an die gemischte noch mehrere Tage hindurch die Titration bedeutend höhere Werte als die Verbrennung lieferte. Da die Vermutung nahe lag, bei dem Hunde gereichter gemischter Kost minder höhere Differenzen, als bei der vorigen Versuchsreihe, und gleich grofse, wie beim Menschenharn aufzufinden, wurde auch dieser Gesichtspunkt bei den Versuchen berücksichtigt. Hierbei wurde noch in Frage gezogen, ob die Fehler der Titriermethode ihren höchsten Wert erreichen würden bei rein vegetabilischer Nahrung. Die erlangten Resultate waren jedoch wenig befriedigend. Bei gemischter Kost lieferte die Titration wieder so grofse Fehlerwerte, wie beim Menschenharn. Eine andere Versuchsreihe hatte den Zweck, die Ursache der Differenzen zwischen Resultaten der Titration und Verbrennung zu ergründen, welche dadurch hervorgerufen sein konnten, dafs stickstoffhaltige Körper, welche aus dem Brote oder dem Gemüse stammen, entweder unzerlegt oder wenigstens nicht als Harnstoff in dem Harn ausgeschieden und durch Quecksilberlösung ebenfalls gefällt werden, oder dafs die Kohlehydrate die Natur der amidartigen Spaltungsprodukte beeinflussen u. dgl. mehr. Als deshalb der Versuchshund mit Fleisch und reiner Stärke gefüttert wurde, trat sofort wieder die Differenz in den Analysen auf, fast in derselben Gröfse, wie beim Menschenharn.

Damit war bewiesen, dafs es vorzugsweise die Kohlehydrate sind, die jenen Fehler bei der Titrationsmethode hervorrufen. Ob andere Körper aus dem Brote und Gemüse den Fehler noch vergröfsern helfen, mufs dahingestellt bleiben. Beim Vergleiche der vom Vf. erhaltenen Zahlen mit den Resultaten, welche andere Analytiker erhalten hatten, tritt besonders bei der Versuchsreihe mit dem Menschenharn ein Unterschied entgegen. Immer wurde bei den Analysen des Vf's. durch die Titriermethode zu viel Stickstoff gefunden, während die früheren Analytiker meistens zu wenig, in vielen Fällen aber auch zu viel Stickstoff erhalten haben. Zur Erklärung dieser unregelmäfsigen Ergebnisse mufs darauf hingewiesen werden, dafs alle die früheren Resultate erhalten waren, bevor PFLÜGER auf die mannigfachen Fehlerquellen und Kautelen bei der Titration aufmerksam gemacht hatte. Bei den Versuchsreihen mit Hundeharn wurde, wenn das Resultat zwischen der Titriermethode und der Verbrennung nicht übereinstimmte, immer mehr Stickstoff durch die Titration, als durch die direkte Bestimmung erhalten, während VOIT und GRUBER, unter deren Analysen auch einige übereinstimmende vorkommen, bald mehr, bald weniger Stickstoff durch die Titration fanden. Dieses Plus oder Minus fällt häufig nicht mehr in die Fehlergrenze. Durch die Analysen des künstlichen Harns ist erwiesen worden, dafs das PFLÜGER'sche Verfahren der Titration bei reinen Harnstofflösungen genaue Resultate liefert und demnach das prinzipiell richtige Verfahren ist.

Es ergiebt sich demnach, dafs bei wissenschaftlichen Untersuchungen die Bestimmung des Stickstoffes im Harn durch die Harnstofftitration niemals erlaubt ist, sobald gemischte Kost dem Versuchsobjekte gereicht wird. Selbst bei reiner Fleischnahrung, ev. mit Beimengung von Fett sind die durch Titration erhaltenen Resultate nicht so genau, dafs sie unbedingtes Vertrauen erwecken könnten. Will man aber trotzdem bei Fleischkost den Stickstoff im Harn durch die Titration bestimmen, so ist es unerläfslich, dafs das Fleisch schon längere Zeit gefüttert wird, bevor man den Versuch beginnt. Von der Titrationsmethode des Harns von hungernden Individuen ist abzuraten. Als Gesamtergebnis der Untersuchungen wird schliefslich die Behauptung aufgestellt, dafs bei Stoffwechseluntersuchungen die Harnstofftitration nicht mehr zur Bestimmung des Stickstoffes im Harn benutzt werden darf, dafs vielmehr ausschliefslich Methoden, die zur direkten Stickstoffbestimmung angegeben sind, in Anwendung kommen sollen. (PFLÜGER'S Arch. **35**. 199 bis 276. Physiol. Inst. Bonn.)

Hermann Braun, *Über einige Fehlerquellen bei der Titration des Harnstoffes mit Mercurinitrat.* Vf. suchte in der vorliegenden Abhandlung zu ermitteln, was die quantitative Harnstoffbestimmung ohne Neutralisation zu leisten im stande ist.

Zunächst wurde der Wirkungswert einer salpetersauren Quecksilberoxydlösung, welche nach den LIEBIG'schen Vorschriften bereitet war und welche also im Liter Lösung 77,2 g HgO enthalten mufs, festgestellt. Die Einstellung des Titers dieser Lösung geschah nach den von PFLÜGER gegebenen Vorschriften.

Die erste Versuchsreihe, mit zweiprozentiger Harnstofflösung angestellt, ergab, dafs bei Anwendung von 10 ccm dieser Lösung von der Quecksilberlösung, von welcher nach dem PFLÜGER'schen Verfahren und gemäfs des von LIEBIG aufgestellten Wirkungswertes 1 ccm 0,01 g Harnstoff anzeigt, in einem Strahle zugesetzt und auf den Index geprüft, ohne vorherige Neutralisation der ganzen Mischung, 17,3 ccm, 0,2 g Harnstoff anzeigen. Der Wirkungswert von 1 ccm des Quecksilbertiters ist also für diesen Fall 0,0115 g Harnstoff.

Zur Entscheidung der Frage, inwieweit dieser Wert auch für andere als zweiprozentige Lösungen bei Anwendung der LIEBIG'schen Korrektur als ein konstanter anzusehen ist, wurden Harnstofflösungen titriert, deren Harnstoffgehalt zwischen 0,5—8 p. c. betrug. Es stellten sich hierbei Fehler von 0,3—6 p. c. Harnstoff heraus, und läfst sich der Satz aufstellen, dafs die Harnstoffbestimmung mittels Mercurinitrat ohne Neutralisation bei Beachtung der vom Vf. eingehaltenen Kautelen wohl Resultate zu liefern im stande ist, deren Genauigkeit den praktischen Arzt in den meisten Fällen befriedigen wird; was dagegen die Brauchbarkeit der Methode zur Entscheidung von Fragen wie die nach der Stickstoffbilanz im Körper anbetrifft, so führt zunächst die früher gebräuchliche LIEBIG'sche Korrektur für konzentriertere Harnstofflösungen zu gänzlich unbrauchbaren Werten.

Nachdem Vf. festgestellt hatte, dafs die in der Quecksilberlösung etwa überschüssig enthaltene Salpetersäure bei einiger Dauer der Einwirkung das Erscheinen des Index ganz bedeutend zu beeinflussen vermag, zeigte er, dafs die bei der Titration mit neutraler Quecksilberlösung frei werdende und nicht durch Soda neutralisierte Salpetersäure eine ähnliche, die Richtigkeit des Resultates alterierende Einwirkung bei kürzerer Zeitdauer nicht habe. Bei einer jedesmaligen Dauer der Versuche von ca. 20 Minuten erscheint jedoch der Index um so früher, je weniger Quecksilberlösung auf einmal zugesetzt wird. Im ganzen ist auch unter diesen sehr ungünstigen Bedingungen der Fehler bei weitem nicht so grofs, wie bei sauren Lösungen. Wird aber die neutrale Quecksilberlösung nahezu vollständig in einem Strahle zugesetzt, und wartet man nicht allzu lange über die gewöhnlich zur Ausführung einer Titration notwendige Zeit hinaus, bis zur Entnahme der endgültigen Probe, so kommen bei neutraler Quecksilberlösung keine bemerkenswerten Fehler zur Beobachtung.

Im allgemeinen kann die Harnstoffanalyse mit Mercurinitrat ohne Neutralisation unter bestimmten Voraussetzungen für reine Harnstofflösungen annähernd gleich genaue Werte liefern, wie auch andere Methoden mit Neutralisation. Bei dem Verfahren nach PFLÜGER geht die Fehlergröfse kaum über 1 p. c. Harnstoff hinaus.

Beachtenswert sind noch einige Beobachtungen über die Niederschläge, welche bei der Titration mit saurer Quecksilberlösung entstehen. Dieselben zeigen, je nachdem Harnstofflösungen verschiedener Konzentration zur Verwendung kommen, ein verschiedenes Verhalten. (PFLÜG. Arch. **35.** 277—94. Physiol. Inst. Bonn.)

G. Dragendorff, *Beiträge zur gerichtlichen Chemie.* Forts. von **84.** 959. IV. Über das Morphin. V. Über die Alkaloide des Chelidonium majus: Sanguinarin, Chelidonin. VI. Über das Lycaconitin. VII. Über Pikrotoxin. VIII. Über Santonin. IX. Über das Colocynthin. X. Über das Elaterin. XI. Die Abscheidung des Strychnins. (Pharmaz. Ztschr. f. Rufsl. **23.** 713—23, 729—40. 745—50. 761—70.)

Heinrich Beckurts, *Zur Anwendung von Salzsäure im Marsh'schen Apparate.* (Arch. Pharm. [3.] **22.** 681—84. Ende Sept. 1884. Braunschweig.)

Heinrich Beckurts, *Zur Ausmittelung des Arsens bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.* (Arch. Pharm. [3.] **22.** 653—66. Sept. 1884. Braunschweig.)

Ogston, *Nachweis des Chlorals bei Vergiftungen.* (Annal. d'Hyg. 1883. Juni; EULENBERG's Vierteljahrschr. f. ger. Med. u. öffentl. San.-Wes. N. F. **41.** 375.)

J. Schenkel, *Über Petroleumprüfung durch fraktionierte Destillation.* Erwiderung auf die Abhandlung von R. KISSLING (**84.** 735.) (Chem. Ind. **7.** 340—41.)

Kleine Mitteilungen.

Über das Anilinschwarz, von L. LIECHTI und W. SUIDA. Obgleich die Zusammensetzung dieses Farbstoffes schon vor längerer Zeit von NIETZKI (**76.** 470. 710), KAYSER (**77.** 158) und GOPPELSROEDER (**76.** 501; **77.** 296. 421) übereinstimmend festgestellt worden ist und auch seither die Richtigkeit dieser Analysen nicht in Zweifel gezogen wurde, sehen sich die Vff. veranlafst, nochmals reines Anilinschwarz der Verbrennung zu unterwerfen, wobei sie jedoch bei der Darstellung des letzteren die Mitwirkung eines Metalles ganz und gar umgehen. Die Vff. gehen vom chlorsauren Anilin aus, welches sie darstellen durch doppelte Umsetzung zwischen chlorsaurem Baryt und schwefelsaurem Anilin. Das letztere wird im feuchten, frisch gefällten Zustande in eine gesättigte Lösung von Bariumchlorat eingetragen und so lange geschüttelt, bis die Umsetzung sichtlich vollendet ist:

$$BaCl_2O_6 + (C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4 = BaSO_4 + 2(C_6H_5NH_2.HClO_3).$$

Man gießt die klare neutrale Lösung vom abgesetzten Bariumsulfate ab und bewahrt sie in geschlossenen Gefäßen auf. Die Lösung von Anilinchlorat liefert nach einiger Zeit farblose Prismen dieses Salzes, welche sich beim Liegen an der Luft direkt in Anilinschwarz (Emeraldin) zersetzen. Die Chlorsäure vollführt also hierbei die Oxydation des Anilins ohne Mitwirkung von Metall durch Zerfall in niedrigere Chloroxydationsprodukte. Beim Erwärmen ist die Zersetzung eine explosionsartige. Eine Veränderung der Form der Krystalle findet hierbei nicht statt; letztere werden nur schwarzblau und stahlglänzend, sind also als eine Pseudomorphose von Anilinschwarz nach Anilinchlorat zu betrachten. Zwischenprodukte lassen sich keine nachweisen und ist somit die Oxydation des Anilins als eine direkte, einheitliche, glatt verlaufende Reaktion aufzufassen.

Die Vff. studieren nun das Verhalten der reinen Anilinchloratlösung unter verschiedenen Bedingungen und bestätigen folgende Thatsachen:

1. Wie schon PARAF beobachtet, läßt sich diese Lösung ohne Veränderung kochen.

2. Wird die Lösung mit Salzsäure versetzt, so tritt beim Erwärmen reichliche Emeraldinbildung ein.

3. Mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, scheidet die Lösung beim Erwärmen sehr wenig Emeraldin aus und wird dunkelviolett; beim folgenden Abkühlen tritt eine Ausscheidung von brauner Farbe ein.

4. Versetzt man die Lösung mit einer Spur Eisenchlorid, so tritt beim Erwärmen eine sehr reichliche schwarze Ausscheidung ein.

5. Vanadinchlorürlösung bewirkt, der Flüssigkeit zugesetzt, beim Erwärmen wie Eisenchlorid reichliche Schwarzbildung.

6. Wird der Lösung etwas Kupfersulfat zugesetzt und dann gekocht, so tritt nur eine Braunfärbung ein; auf Zusatz von Salzsäure jedoch entsteht sofort ein reichlicher schwarzer Niederschlag.

7. Weinsäure und Essigsäure sind auf die Lösung selbst beim Kochen ohne Einwirkung; wird dann Eisenchlorid hinzugefügt, so entsteht sehr wenig Emeraldin, aber eine tiefbraune Lösung und schließlich eine ebenso gefärbte Ausscheidung.

8. Die ursprüngliche Lösung kann mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit ohne wesentliche Änderung gekocht werden; ein folgender Zusatz von Eisenchlorid führt eine heftige Reaktion herbei unter Bildung eines anfangs blauen, dann grün werdenden Niederschlages in einer rötlich gefärbten Flüssigkeit.

9. Verdünntes Chromsäuregemisch bringt sofort in der Lösung von Anilinchlorat eine reichliche Schwarzbildung hervor.

10. Wird die Lösung mit Chlorammonium gekocht, so tritt keine Änderung ein; auf folgenden Zusatz von Kupfersulfat entsteht sofort eine schwarze Ausscheidung; während die überstehende Flüssigkeit rötlich gefärbt erscheint.

11. Mit Ammonvanadat gekocht, wird die Lösung braun gefärbt und entsteht schließlich eine braune, in Alkohol lösliche Fällung, welche auf Zusatz von Salzsäure nicht schwarz wird.

12. Wird die Lösung mit salzsaurem Anilin erwärmt, so erleidet sie keine Veränderung.

13. Die Lösung von reinem Anilinchlorat wurde kalt mit Salzsäure versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Es hatte sich nach dieser Zeit viel Emeraldin ausgeschieden, während die überstehende Flüssigkeit schwach braun gefärbt worden war. Nach dem Abfiltrieren wurde das Filtrat erwärmt, worauf neuerdings reichliche Emeraldinbildung eintrat und sich wenig eines braunen Stoffes abschied. Das nun rotviolette Filtrat lieferte beim Eindampfen nochmals Emeraldin. Aus dem Trockenrückstande nahm Wasser etwas salzsaures Anilin, Chlorammonium und einen dritten fremden Stoff auf.

Die Krystalle von Anilinschwarz stellen nach Behandlung mit Salzsäure, Alkohol, Äther und verdünnter Kalilauge reines Emeraldin dar, welches vollständig mit dem von NIETZKI beschriebenen Anilinschwarz übereinstimmt und bei der Analyse mit der Formel $C_{18}H_{15}N_3.HCl$ stimmende Zahlen liefert. Die einfachste Formel dieses Farbstoffes ist demnach C_6H_5N, wenn man die Säure nicht in betracht zieht, und erhellt hierauf aufs neue, daß 1 Mol. Anilin bei seiner Umwandlung in Schwarz zwei Atome Wasserstoff verliert.

Welches Vielfache jenes einfachsten Ausdruckes als die wahre Formel des Emeraldins zu betrachten ist, geht aus den Untersuchungen der Vff. noch ebenso wenig hervor, wie aus denjenigen ihrer Vorgänger. Diese Lücke bleibt also auszufüllen. Durch Destillation mit Zinkstaub finden die Vff. als Zersetzungsprodukte des Emeraldins der Hauptmenge nach: Diphenylphenylendiamin, Diphenylamin, Diamidodiphenylamin und in geringeren Mengen Phenylendiamin, Anilin und Ammoniak. In einem Punkte ihrer Untersuchung scheinen die Vff. mit NIETZKI nicht einig zu sein. Letzterer betrachtet sein Schwarz als Chlorhydrat der Base $C_{18}H_{15}N_3$, d. h. als $C_{18}H_{15}N_3.HCl$; die Vff. hingegen sind geneigt, das Emeraldin als ein Chlorsubstitutionsprodukt der Base $C_{18}H_{18}N_3$ anzunehmen. Ihnen zufolge ist es nämlich unmöglich, das Chlor aus dem Schwarz zu entfernen, selbst nicht durch Silberoxyd, was doch der Fall sein müßte, wenn dasselbe als Säure salzartig darin gebunden wäre. Das Chlor wird nach ihren Beobachtungen in

alle Derivate des Emeraldins, in Sulfat, Chromat, oxydiertes Emeraldin (oder eigentliches Anilinschwarz) mit übergeführt; es läge daher allen diesen Verbindungen ein Chloremeraldin von der Formel $C_{18}H_{14}ClN_3$ zu Grunde. Diese Ansicht scheint durch die Thatsache gestützt zu werden, dafs die Chlorate der schweren Metalle bei der Zersetzung Chlorsauerstoffverbindungen erzeugen, und dafs z. B. Cl_2O_3 mit organischen Körpern gechlorte Derivate giebt. (HClO bildet mit Anilin kein Schwarz.) Nicht damit in Einklang zu bringen ist NIETZKI's chlorfreies Phenyl- und Diacetylanilinschwarz.

In bezug auf die Frage des *unvergrünlichen* Anilinschwarz berichtigen die Vff. die Ansicht NIETZKI's, dafs dasselbe als bloßes chromsaures Salz des Emeraldins aufzufassen sei. Unter den Bedingungen, wie dieselben in der Praxis beim Unvergrünlichmachen des Anilinschwarz eingehalten werden (d. i. Einwirkung eines heißen Bades von Kaliumdichromat und Schwefelsäure auf das fixierte Schwarz), findet entschieden eine Oxydationswirkung statt und das Chrom findet sich im behandelten Schwarz in der Oxydform. Ein Teil des Kohlenstoffes wird hierbei zu Kohlensäure verbrannt, was durch Versuche nachgewiesen wurde. Ferner tritt Sauerstoff in das Schwarz ein. Emeraldin konnte auch durch Kochen mit verdünnter Chlorkalklösung in die unvergrünliche Modifikation übergeführt werden und ergab sich bei der Analyse der letzteren ebenfalls ein Sauerstoffgehalt.

In bezug auf die Bildung des Anilinschwarz auf der Faser selbst und auf die Rolle, welche hierbei die der Farbe zugegebenen Metallverbindungen spielen, führen die Vff. folgende Untersuchung aus: Gelöstes Anilinchlorat wird mit gelöstem Anilinchlorhydrat in den Molekularverhältnissen von 1 : 0, 1 : 1 und 1 : 2 gemischt, darin der Stoff geklotzt und parallel damit derselbe Versuch bei Gegenwart einer Spur Vanadiumchlorür ausgeführt. Beim Hängen unter den üblichen Bedingungen (bei 31,35°) wurden, wie vorauszusehen, die vanadinhaltigen Proben bald schwarz; die von Vanadin freien Proben zeigten keine Veränderung. Nun wurden letztere mit verdünnter Salzsäure bedruckt, worauf binnen kurzer Zeit Emeraldinbildung eintrat. Ebenso wurden diese von Vanadin freien Proben sofort schwarz, sobald dieselben einer höheren Temperatur, etwa 80—90°, ausgesetzt wurden, und zwar schritt dann die Schwarzbildung von dem erhitzten Punkte des Stoffes rasch weiter, selbst in den nicht erhitzten Teil des Gewebes. Aus diesem Versuche geht hervor, dafs zur Bildung des Schwarz auf der Faser die Chlorsäure frei gemacht werden mufs, was bei höherer Temperatur von selbst, bei niederer Temperatur nur durch Einwirkung freier Säure vor sich geht.

Nun werden zur Herstellung des Anilinschwarz Metalle verwendet, deren Chlorate nach ROSENSTIEHL sich leicht, d. h. bei verhältnismäßig niedrigerer Temperatur, zersetzen, weshalb ja die Wirkung dieser schweren Metalle als Entwickler von niederen Chlorsauerstoffverbindungen angenommen wurde. Die Vff. fügen auf Grund der angeführten Versuche als zweiten wichtigen Umstand die auftretende freie Salzsäure hinzu. Setzt man eine Farbe aus salzsaurem Anilin, chlorsaurem Kalium und Kupferchlorid zusammen, so ist vorerst aus dynamischen Gründen anzunehmen, dafs Kaliumchlorat und Kupferchlorid sich wechselseitig umsetzen. Das Kupferchlorat wirkt, indem es sich zersetzt, oxydierend (oder chlorierend) auf das Anilinsalz, und hierbei tritt freie Salzsäure auf:

$$6C_6H_5NH_2.HCl + CuCl_2O_6 = 2C_{18}H_{16}ClN_3 + 4HCl + CuCl_2 + 6H_2O.$$

Das zurückgebildete Kupferchlorid könnte nun neuerdings Mengen von salzsaurem Anilin und chlorsaurem Kalium in Schwarz überführen; es ist aber zu bedenken, dafs die Bildung von Kupferchlorat bei Gegenwart der frei gewordenen Salzsäure unmöglich ist. Das Verhalten des Anilinchlorates gegenüber freier Salzsäure beweist, dafs letztere durch Zersetzung der Chlorate Schwarz bilden kann:

$$3C_6H_5NH_2.HCl + KClO_3 + HCl = KCl + 3HCl + 3H_2O + C_{18}H_{16}ClN_3.$$

Bei dieser Auffassung der Schwarzbildung läge dem Kupfer, Vanadin u. dgl. die Aufgabe ob, die Oxydation einzuleiten; die frei gewordene Salzsäure würde dieselbe dann selbständig fortsetzen. Damit wäre auch erklärt, dafs so geringe Mengen der schweren Metalle verhältnismäßig grofse Mengen Anilin in Schwarz umzuwandeln vermögen. Außerdem aber liegt der Gedanke nahe, einen Teil ($^1/_3$) des Anilins an schwächere Säuren, z. B. Essigsäure, zu binden, wodurch einer der Hauptübelstände des Anilinschwarz, Schwächung der Faser, wenigstens zum Teil verhütet würde. (Mitt. des technol. Gewerbemuseums in Wien 1884. 22; Pol. J. **254**. 265—68.)

Verfahren zur Erkennung leichter Vergoldung oder Versilberung, von FINKENER. Während man anscheinend vergoldete Waren mittels Probiersteines und Behandlung des erhaltenen Striches mit Salpetersäure von 1,30—1,35 spez. Gewicht prüft, erkennt man leichte Vergoldung in folgender Weise: Man faßt den zu untersuchenden Gegenstand mit einer Federzange, spritzt denselben mit Alkohol und gleich hinterher mit Äther ab, legt die Probe eine Minute auf Fliefspapier und dann in ein durch Ausspülen mit Alkohol und Äther gereinigtes trocknes Reagensglas. Je nach dem Gewichte des Stückes, welches 0,1—1,5 g betragen

mag, übergiefst man es mit 0,5—10 ccm chlorfreier Salpetersäure von 1,3 spez. Gewicht. Bleibt die Säure klar, so läfst man das Stück sich auflösen; wird die Säure milchig, so giefst man dieselbe sofort in ein anderes, reines, trocknes Reagensglas. War das Stück vergoldet, so sieht man in der Flüssigkeit, besonders auf der Oberfläche und am Boden, Goldflitterchen. Die Reaktion ist sehr empfindlich; dieselbe weist 0,01 mg Gold auf einer Fläche von 2 qcm deutlich nach.

Versilberte Waren geben beim Betupfen mit einer Mischung gleicher Teile Kaliumdichromat und reiner Salpetersäure von 1,25 spez. Gewicht einen roten Fleck. Zur Erkennung einer leichten Versilberung betupft man den mit Alkohol und Äther gereinigten Gegenstand mit einem Tropfen einer etwa 1,5 prozentigen Lösung von zweifach Schwefelnatrium. Nach einer Einwirkung von zehn Minuten spült man den Tropfen mit Wasser weg. Ist der Gegenstand versilbert, so hat der Tropfen einen vollen runden, stahlgrauen Fleck hervorgebracht.

Andere weifse Metalle und Legierungen, mit Ausnahme des verquecksilberten Kupfers, zeigen bei gleicher Behandlung diese Erscheinung nicht; es tritt höchstens am Rande des Tropfens ein Ring auf. Das verquecksilberte Kupfer wird durch den Tropfen Schwefelnatrium schneller gefärbt und matter schwarz als Silber. Die Probe ist so empfindlich, dafs der Fleck auch bei einer so dünnen Versilberung auftritt, dafs diese die usprüngliche Farbe des Gegenstandes durchscheinen läfst. Gelbes Schwefelammonium steht dem zweifach Schwefelnatrium nach, wegen seines Geruches und des weniger deutlichen Unterschiedes in der Einwirkung auf Metalle. Zur Bereitung des zweifach Schwefelnatriums werden 30 g krystallisiertes Schwefelnatrium, 10 ccm Wasser und 4,2 g Schwefelblumen etwa zehn Minuten zum Kochen erhitzt und nach erfolgter Lösung des Schwefels bis zu 1 l verdünnt. (Mitt. aus den königl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin 1884. 104; Pol. J. **254.** 270—71.)

Inhalt: Allihn, F., Gaswaschflasche 20; Trichter zum Filtrieren bei Luftabschluſs 20. — Barth, M., Glycerinbestimm. bei der Weinanalyse 27. — Bartoli, A., und G. Papasogli, Oxydation der Kohle 22; Elektrolyse der Mellithsäure 23. — Baumert, G., Flüssiger Teil der Alkaloide aus Lupinus luteus 23. — Beckurts, H., Anw. von Salzsäure im Marsh'schen Apparate 29; Ausmittelung des Arsens 29. — Bohland, K., Bestimm. des Stickstoffes im Harn 27. — Brasse, L., Vork. von Diastase in den Blättern 23. — Braun, H., Titration des Harnstoffes mit Mercurinitrat 28. — Brito, Ph. S., Nachw. von Jod bei Gegenwart von Brom 27. — Colson, A., Einw. von Phosphorpentachlorid auf aromatische Äther 21. — Dragendorff, G., Beiträge zur gerichtl. Chemie 29. — Finkener, Erkenn. leichter Vergoldung oder Versilberung 31. — Girard, A., Zuckerbildung in der Zuckerrübe 26. — Jay, Nachweis von Teerfarbstoffen im Weine 27. — Kirchner, Düngerfälschung 26. — Ladureau, A., Ammoniakferment 24. — Lechartier, G., Gebrauch kalihalt. Düngemittel in der Bretagne 26. — Liechti, L., u. W. Suida, Anilinschwarz 29. — Löwenherz, Thermometerkonstruktionen 19. — Maclagan, H., Probe auf Chinin 27. — Marcano, V., Peptongärung 24. — Ogston, Nachw. von Chloral 29. — Ostermayer, E., Derivate des Dichinolylins 21. — Ostermayer, E., u. W. Henrichsen, Synthese des α-Dichinolylins 21. — Pellet, H., Bestimm. des Zuckers der Rübe 27. — Pfeiffer, E., Verdauungsvorgänge 26. — v. Planta, A., Chem. Zusammens. des Blütenstaubes der Haselstaude 25. — Röhmann, F., Beziehung des Ammoniaks z. Glykogenbildung in der Leber 26. — Rösc, B., und E. Schulze, Bestandteile des Emmenthaler Käse 23. — Schenkel, J., Petroleumprüfung 29. — Schweissinger, O., Jodgalläpfeltinktur als Reagens 26. — Skalweit, J., Anw. des Refraktometers in der Bieranalyse 27. — Stohmann, F., Wärmewerte der wichtigsten Nährstoffe und Körperbestandteile 25. — Tenney, F., Elektrolyt. Bestimm. des Bleies 27. — Wilfarth, H., Modifikation der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode 17. — Wolff, C. H., Nachw. v. Teerfarbstoffen im Rotweine 27.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 3 ist erschienen.

№ 3. **Chemisches** 21. Januar 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

„Über das Molekularvolum",

Nachtrag zu der Abhandlung S. 1

von

JOACHIM SPERBER.

Zuvörderst möchte ich eine kleine Änderung in der Bezeichnungsweise vornehmen, indem ich das Molekularvolum allgemein mit V_{m_x} bezeichnen, speziell durch:

$$\text{I.} \quad V_{m_2} = \frac{n_2 a_2}{n_1 a_1 s_2}$$

ausdrücken würde.

Ferner wäre aus Formel I. der Mittelpunktsabstand λ_x zweier Moleküle abzuleiten:

$$\text{II.} \quad \lambda_2 = \sqrt[3]{\frac{n_2 a_2}{n_1 a_1 s_2}},$$

welche Distanz sich aus der herkömmlichen Formel (für chemische Verbindungen):

$$\text{III.} \quad V_{m_2} = \frac{n_2 a_2}{s_2}$$

ergiebt:

$$\text{IV.} \quad \lambda_2 = \sqrt[3]{\frac{n_2 a_2}{s_2}},$$

wo n_x = Anzahl Atome im Molekül, a_x = Atomgewicht, s_x = spezifisches Gewicht irgend eines Körpers ist.

Die Unrichtigkeit der Formel III. habe ich in meiner ersten Abhandlung (S. 1) gezeigt, eo ipso ist auch Formel IV. unrichtig; beide sind es in dem Sinne, in welchem das Molekularvolum richtig aufgefaßt wird und in meiner Arbeit definiert worden ist.

Zürich, Januar 1885.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

W. Hesse, *Über den Kohlensäuregehalt der Luft in einem Tunnelbau.* (Arch. für Hygieine **2**. 381—84. Schwarzenberg (Sachsen.)

H. Moissan, *Einwirkung des Induktionsfunkens auf das Phosphortrifluorid.* Das Phosphortrifluorid, welches zu diesen Versuchen diente, war bei seiner Darstellung gut getrocknet und dann noch sechs Stunden lang mit geschmolzenem Kali in Berührung gelassen worden. Von letzterem wird es ebenso wenig wie die trockne Kohlensäure absorbiert. Das Gas wurde dann in einer Glasröhre über Quecksilber aufgefangen, innerhalb welcher der Induktionsfunken überschlug.

Nachdem der Versuch eine Stunde lang fortgesetzt war, liefs man die Röhre erkalten. Das Gasvolum hatte sich vermindert und die Glaswand war mit einer gelben Substanz bedeckt, welche sich leicht durch Wasser abspülen liefs. Diese erkannte man unter dem Mikroskop und durch ihre Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff leicht als Phosphor. Das Gas in der Röhre enthielt keine Spur von Fluorsilicium, dennoch sind seine Eigenschaften verschieden von denen des Phosphortrifluorides.

Es raucht an der Luft, von Wasser wird es zum Teil (etwa 6—7 p. c.) absorbiert; die Lösung enthält Phosphorsäure, und das übrig bleibende Gas besitzt dann wieder alle Eigenschaften des Trifluorids. Da sich das Volum des Gases unter dem Einflusse des Induktionsfunkens vermindert hatte, war jede Annahme von einer Spaltung in Fluor und Phosphor ausgeschlossen, weil das Phosphortrifluorid ein Volum Phosphor und sechs Volume Fluor, welche auf vier Volume kondensiert sind, enthält; da ferner kein Fluorsilicium gebildet worden war, so mufste man annehmen, dafs das in freiem Zustande abgeschiedene Fluor auf das Trifluorid gewirkt und dasselbe in gasförmiges Pentafluorid, welches von THORPE beschrieben worden ist, umgewandelt hatte:

$$\underset{16\text{ Vol.}}{4PFl_3} + \underset{4\text{ Vol.}}{PFl_3} = \underset{12\text{ Vol.}}{3PFl_5} + 2P.$$

Setzt man die Einwirkung des Induktionsfunkens mehrere Stunden fort, so nimmt die Menge des abgeschiedenen Phosphors langsam zu und das Volum vermindert sich noch mehr. Nach einer gewissen Zeit aber stellt sich ein Gleichgewicht her und die Zersetzung scheint begrenzt. Das Glasrohr erwies sich nach einer genauen Beobachtung seiner Wände als vollkommen unangegriffen.

Dieser Versuch wurde in der angegebenen Weise mehrmals mit dem gleichen Resultate wiederholt. Wendet man aber zur Abhaltung der Feuchtigkeit nicht die gröfste Vorsicht an, so ist der Erfolg ein anderer. Trocknet man z. B. das Trifluorid nicht wie oben angegeben, mit frisch geschmolzenem Kali, sondern begnügt sich, es nur durch Schwefelsäure zu leiten und dann den Funken hindurch schlagen zu lassen, so scheidet sich auch Phosphor auf der Glaswand ab und das Volum vermindert sich, aber das zurückbleibende Gas enthält dann eine reichliche Menge Fluorsilicium, welche mit der Dauer des Versuches langsam zunimmt. Nach einer Stunde kann das Gasgemenge ein Fünftel Fluorsilicium enthalten. Dies rührt ohne Zweifel daher, dafs der Wasserstoff der kleinen Wassermenge mit dem Fluor des Phosphortrifluorides Fluorwasserstoff giebt, welcher das Glas unter Bildung von Fluorsilicium und Wasser angreift.

Dieses neu gebildete Wasser wirkt in derselben Weise u. s. f. Eine kleine Menge Wasserdampf kann also nach und nach eine relativ grofse Menge Phosphortrifluorid in Fluorsilicium umwandeln. Nach Beendigung des Versuches ist dann die Glasröhre vollständig matt.

Die Umwandlung des Phosphortrifluorides in Fluorsilicium durch den elektrischen Funken ist aber niemals vollständig. Es stellt sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht ein.

Das Gasgemenge, welches durch die Zersetzung eines unvollkommen getrockneten Phosphortrifluorides entsteht, scheidet, wenn es mit einer Lösung von Jodkalium in Berührung gebracht wird, Jod ab und färbt Stärkekleister intensiv blau. Wendet man aber absolut trocknes Trifluorid an, so wirkt das nach der Zersetzung erhaltene Gas nicht auf das Jodkalium ein. (C. r. **99**. 970—72. [1.*] Dez. 1884.)

G. Chancel und **F. Parmentier,** *Über einige Reaktionen des Schwefelkohlenstoffes und seine Löslichkeit in Wasser.* Man nimmt gewöhnlich an, dafs der Schwefelkohlen-

stoff durch Alkalien in ein Gemenge von Carbonat und Sulfocarbonat nach der von BERZELIUS für die Einwirkung des Kali gegebenen Gleichung:

$$3CS_2 + 6KOH = K_2CO_3 + 2CS_3K_2 + 3H_2O$$

zersetzt wird. Die Vff. haben gefunden, daſs der Vorgang komplizierter ist, als diese Formel ausdrückt. Setzt man Barytwasser zu einer wässerigen Lösung von Schwefelkohlenstoff oder einem Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Wasser, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur nur eine kaum wahrnehmbare Reaktion ein. Erst nach einiger Zeit entsteht ein geringer Niederschlag und die weitere Einwirkung setzt sich sehr langsam fort. Erhitzt man das Gemenge, so entsteht rasch ein reichlicher weiſser Niederschlag von Bariumcarbonat, während die darüber stehende Lösung gelb wird. Durch Erhitzung abgewogener Mengen von Schwefelkohlenstoff mit verdünntem Barytwasser in geschlossenen Röhren im Wasserbade wurde festgestellt, daſs nach einer gewissen Zeit die Menge des entstandenen Bariumcarbonates gröſser ist, als diejenige, welche sich nach der obigen Gleichung bilden sollte. Auch bemerkte man, daſs die gelbe Flüssigkeit sich allmählich mehr und mehr entfärbte. Die Vff. wurden dadurch zu der Annahme geführt, daſs nach hinreichend langer Einwirkung die Gesamtmenge des im Schwefelkohlenstoffe enthaltenen Kohlenstoffes in Carbonat übergeführt wird. Dies wurde durch den Versuch bestätigt.

Schlieſst man ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff mit ziemlich verdünntem Barytwasser mit einem unwirksamen Gase in eine Glasröhre ein und erhitzt dasselbe einige Stunden lang, so erhält man einen weiſsen Niederschlag von Bariumcarbonat, welcher sich sehr glatt von einer kaum gelblich gefärbten Flüssigkeit trennt. Die Flüssigkeit enthält Bariumsulfhydrat und überschüssiges Bariumhydrat. Diese Reaktion läſst sich durch die Gleichung:

$$\underset{76}{CS_2} + \underset{342}{2BaO_2H_2} = \underset{197}{CO_3Ba} + \underset{203}{BaS_2H_2} + \underset{18}{H_2O}$$

ausdrücken, was sich aus den folgenden analytischen Resultaten ergiebt:

	SS_2 angewendet	CO_3Ba gefunden	CO_3Ba berechnet
I.	0,254 g	0,6580 g	0,6584 g
II.	0,187 g	0,4850 g	0,4847 g.

Es ist nötig, hierbei eine Vorsichtsmaſsregel anzuwenden. Da sich nämlich durch die Einwirkung des Barytwassers auf den Schwefelkohlenstoff auſser dem Bariumcarbonat noch Bariumsulfhydrat bildet, so oxydiert sich letzteres, wenn die Luft Zutritt hat; es entsteht schwer lösliches Bariumhyposulfit und selbst Bariumsulfat (?). Der gewogene Niederschlag enthält demnach zwei Körper und sein Gewicht ist gröſser, als wenn die Reaktion in einem unwirksamen Gase, z. B. Stickstoff, erfolgt; bestimmt man dann die Menge der entstandenen fremden Körper als Bariumsulfat, so erhält man genaue Zahlen, wie sich aus Resultaten eines Versuches, der bei Gegenwart von Luft ausgeführt wurde, ergiebt:

	CS_2 angewendet	CO_3Ba berechnet	Niederschlag, gewog. nach dem Abkühlen an der Luft	SO_4Ba	CO_3Ba gefunden
I.	0,263	0,687	0,7395	0,053	0,6865
II.	0,173	0,450	0,528	0,077	0,451

Aus Versuch II. ergiebt sich, daſs die Menge des entstandenen Bariumsulfates viel gröſser ist, als bei Versuch I. Dies kommt daher, daſs der Ballon, in welchem man den Versuch ausführte, ein gröſseres Volum Luft enthielt. Aber auch in einem solchen Falle findet man den in Bariumcarbonat übergegangenen Teil des Schwefelkohlenstoffes genau, wenn man dem durch die Einwirkung der Luft entstandenen Fehler genügend Rechnung trägt.

Diese Reaktion kann zur Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelkohlenstoff dienen, z. B. zur Bestimmung der Löslichkeit desselben in Wasser bei verschiedenen Temperaturen, wodurch man jedenfalls genauere Resultate erhält, als nach den bisherigen Methoden. Die Vff. haben solche Versuche ausgeführt, indem sie Wasser bei verschiedenen Temperaturen mit Schwefelkohlenstoff sättigten und das Gewicht des erhaltenen Bariumcarbonates mit 0,386 multiplizierten, um so die Gesamtmenge des Schwefelkohlenstoffes zu erhalten. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Temperatur	CS_2 in 1 l Lösung
3,4°	2,00 g
15,8°	1,81 „
30,1°	1,53 „
41,0°	0,05 „.

Konstruiert man hiernach die Löslichkeitskurve, so ergiebt sich, dafs der Löslichkeitskoeffizient des Schwefelkohlenstoffes von 30° rasch abnimmt und beim Siedepunkte des Schwefelkohlenstoffes Null wird. Durch diese Versuche wird also die bemerkenswerte Thatsache festgestellt, dafs sich die Lösung des Schwefelkohlenstoffes in Wasser analog verhält, wie die Lösungen von Gasen, welche keine chemische Einwirkung auf das Wasser ausüben. (C. r. **99.** 892—94. [24.*] Nov. 1884.)

A. Damoiseau, *Über die Darstellung des Natriummonosulfides.* Die Darstellung des Schwefelnatriums aus Ätznatron bietet insofern Schwierigkeiten, als man nicht genau den Punkt bestimmen kann, bei welchem die Bildung des Sulfhydrates beginnt. Das allgemein angewendete Verfahren besteht darin, das halbe Volum einer Natronlösung mit Schwefelwasserstoff zu sättigen und dann die andere Hälfte hinzuzusetzen. Man erhält auf diese Weise niemals die theoretische Ausbeute. Zuvor bildet sich stets, wenigstens sobald man mit verdünnten Flüssigkeiten arbeitet, ein Hydrat von der Formel $NaS, 3^1/_2 HO$, welches in Natronlauge unlöslich ist und in der Regel die Gaszuleitungsröhre verstopft. Dann mufs man, um sicher zu sein, dafs die Flüssigkeit vollkommen gesättigt ist, das Einleiten von Schwefelwasserstoff länger fortsetzen, als eigentlich nötig wäre. Ein beträchtlicher Überschufs des letzteren bleibt demnach in der Flüssigkeit und veranlafst beim Zusatze der anderen Hälfte Natronlauge die Bildung einer kleinen Menge von Sulfhydrat; letzteres erschwert die Krystallisation des Monosulfides, dessen Löslichkeit unter den genannten Bedingungen gröfser wird.

Unter Anwendung folgender Vorsichtsmafsregel vermeidet man diesen Übelstand. Von 100 Tln. Ätznatron in einer Lösung von 45° nimmt man 45 Tle. und verdünnt dieselben mit zwei Volum Wasser. Dann leitet man einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff ein, wobei man sich die Flüssigkeit erhitzen läfst, wodurch die Absorption des Gases begünstigt und die Bildung von Krystallen verhütet wird. Ist die Sättigung vollendet, so setzt man die zurückbehaltenen 55 Tle. der Lauge hinzu und schüttelt energisch. Beim Abkühlen krystallisiert die Flüssigkeit und man erhält fast die dem angewendeten Natron äquivalente Menge krystallisiertes Natriummonosulfid mit 10 Äq. Wasser. Die Menge der Mutterlauge ist sehr unbedeutend. Will man ganz sicher sein, ein von Natronhydrat ganz freies Produkt zu erhalten, so müfste man gleiche Volume Lauge nehmen, aber in diesem Falle ist die Krystallisation immer unvollständig und das Produkt enthält stets etwas Natriumsulfhydrat, selbst wenn man das Gemenge zum Sieden erhitzt hatte. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **10.** 351—52. Nov. 1884.)

A. Etard und **G. Bémont,** *Über die Ferrocyanwasserstoffsäure und ihre Derivate.* Die sechsseitigen schematischen Formeln wurden lange Zeit nur auf das Benzol und seine Derivate angewendet. Später fand man, dafs auch andere, sehr beständige Radikale, welche sich bei verschiedenen Reaktionen intakt erhalten, ebenfalls durch sechsseitige, auch wohl fünf- oder vierseitige Formeln ausgedrückt werden können. Die Vff. haben geglaubt, dafs das so beständige Radikal der Ferrocyanide, das Ferrocyan, in welchem die bekannten Eigenschaften der Cyanide und des Eisens, solange das Radikal besteht, nicht nachgewiesen werden können, auch durch eine sechsseitige Formel dargestellt werden kann:

$$Fe\begin{cases} N=C-C=N-R'-C=N-R' \\ N-C-C=N-R'-C=N-R'. \end{cases}$$

Die Anwendung dieser Formel, welche eine vierbasische ungesättigte Säure darstellt, hat den Vff. erlaubt, zahlreiche Körper darzustellen, deren Formeln von den gebräuchlichen der Ferrocyanverbindnngen abweichen.

Nach Posselt stellt man die Ferrocyanwasserstoffsäure dar, indem man eine konzentrierte Lösung von Kaliumferrocyanür, $Fe(CN)_6K_4$, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und durch Äther die gebildete Ferrocyanwasserstoffsäure abscheidet. Die Vff. haben gefunden, dafs der Äther dabei chemisch einwirkt und eine Verbindung von der Formel:

$$Fe(CN)_6H_4, 2[(C_2H_5)_2O]$$

erzeugt. Behandelt man die grofsen Krystalle von wasserfreier Ferrocyanwasserstoffsäure, welche man durch langsames Verdampfen ihrer Lösung erhält, mit reinem und trocknem Äther, so schwellen jene wie gelöschter Kalk auf und gehen ebenfalls in die obige ätherhaltige Verbindung über, indem ihr Gewicht um 69,3 p. c. (ber. 68,5 p. c.) zunimmt. Es

existiert also eine ätherhaltige Ferrocyanwasserstoffsäure, welche sich bei der Reaktion von POSSELT unmittelbar bildet. Diese Verbindung enthält 15,2 p. c. Eisen (ber. 15,3). Durch Einwirkung von Natron giebt sie 40 p. c. Äther ab, welcher vollständig frei von Alkohol ist. Bei längerem Stehen an der Luft tritt Zersetzung ein, der Äther entweicht langsam und zuletzt bleibt nur reine Ferrocyanwasserstoffsäure übrig.

Ferropentacyanide. Wird trockne Ferrocyanwasserstoffsäure auf 440° (Schwefeldampf) erhitzt, so verwandelt sie sich nicht in Ferrocyanid nach der Gleichung:

$$Fe(CN)_6H_4 = Fe(CN)_2 + 4CNH,$$

sondern verliert nur 46 p. c. Cyanwasserstoffsäure und hinterläfst einen krystallinischen Rückstand von der konstanten Zusammensetzung:

24,1 C, 29,2 N, 46,1 Fe, 0,8 H.

Die Spaltung erfolgt nach der Gleichung:

$$2Fe(CN)_6H_4 = [Fe(CN)_2]_2CNH + 7CNH,$$

welche einen Verlust von 43,7 p. c. CNH verlangt. Das Hydrodiferropentacyanid, $Fe(CN)_5FeH$, wird unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser an der Luft blau.

Ferrosoammoniumpentacyanid. Das Ammoniumferrocyanür verliert, wenn es auf 440° erhitzt wird, 62,4 p. c. Wasser und Cyanammonium, und hinterläfst einen unlöslichen Rückstand mit 22,8 C, 1,8 H und 43,8 Fe. Es bildet sich also hierbei nicht Eisencyanür, sondern das der obigen Säure entsprechende Salz $Fe(CN)_5,Fe(NH_4)$, nach der Gleichung:

$$2Fe(CN)_6(NH_4)_4.3H_2O = Fe(CN)_5Fe(NH_4) + 6H_2O + 7CN(NH_4).$$

Durch weiter fortgesetztes Erhitzen zersetzt sich das neue Salz unter Verlust von 36,7 p. c. an Gewicht nach der Gleichung:

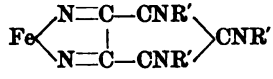
$$Fe(CN)_5.Fe(NH_4) = FeC_2 + CN(NH_4) + N_4,$$

welche einen Gewichtsverlust von 38,4 verlangt.

Das Eisencarburet, FeC_2, ist bereits bekannt. Es ist ein dichtes schwarzes Pulver. Es wäre interessant, zu untersuchen, ob es die Konstitution eines metallischen Derivates des Acetylens C_2H_2 hat.

Diesen zwei Salzen entspricht noch ein Ferrosoferricyanid, $(CN)_{10}Fe_4$, das man $[Fe(CN)_5]_2Fe_2$, schreiben kann; ferner das Salz von STÄDELER, $Fe(CN_5)FeK$, und die Nitroferrocyanide $Fe(CN)_5Fe(NO)$.

Alle diese Körper differieren von den entsprechenden Ferrocyanüren durch ein Minus von CNR'. Die Formel der oben beschriebenen Ferrocyanüre:



gestattet diese Abspaltung leicht. (C. r. **99**. 972—75. [1.*] Dez. 1884.)

Julian Wood und **J. L. Borden**, *Über die Einwirkung von Ammoniumhydrat auf die Haloidsalze des Bleies.* Bei der Einwirkung auf Bleichlorid entstehen: $PbCl_2$, $PbOH_2O$ und $PbCl_2.3PbO.H_2O$. Bei der Einwirkung auf Bleijodid in der Kälte entsteht einbasisches Bleioxyjodid. Beim Erwärmen bilden sich Oxyjodide, deren Basizität von der Dauer der Erhitzung abhängt. (Journ. Amer. Chem. Soc. **6**. 218—21.)

4. Organische Chemie.

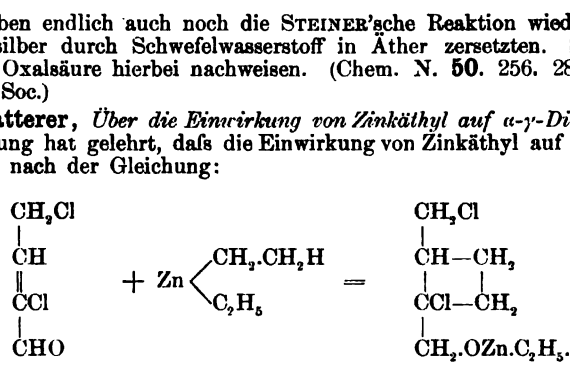
E. Divers und **Michitada Kawakita**, *Über die Zersetzung des Knallsilbers durch Salzsäure.* In der letzten Mitteilung (**84**. 215) haben die Vff. gezeigt, dafs das Knallsilber im Vergleiche mit dem Knallquecksilber weit weniger Hydroxylammoniumchlorid, dafür aber Ammoniumchlorid giebt. In der vorliegenden Arbeit teilen sie die Resultate mit, welche sie bei der Einwirkung von Salzsäure auf Knallsilber, von verdünnter Salzsäure auf Knallquecksilber und auf Fulminursäuresalze erhalten haben, bezüglich der Bildung von Hydroxylammoniumchlorid, Ameisensäure und Ammoniak, sowie von Oxalsäure aus Knallquecksilber (STEINER). Das Knallsilber enthielt 71,79 und 71,76 p. c. Silber. Abweichend von dem Quecksilbersalze wird es durch konzentrierte Salzsäure heftig angegriffen und zersetzt sich mit zischendem Geräusche. Wenn man die Erwärmung nicht hindert, so wird das gebildete Silberchlorid zuerst orange, verliert dann seine Farbe und teilt dieselbe der Mutterlauge mit. Eine unbeständige farblose Substanz wird gebildet, welche mit Eisenchlorid sowohl in sauren, als neutralen Lösungen eine weinrote Färbung

giebt. Diese Substanz wird durch Erhitzen vollständig zersetzt. In allen Fällen bildet sich eine geringe Menge Cyanwasserstoffsäure. Das zischende Geräusch bei der Zersetzung ist von einer Kohlensäureentwicklung begleitet. Die Ausbeute an Hydroxylammoniumchlorid hängt von der Konzentration der Salzsäure ab.

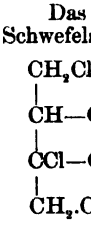
Mit starker Säure in grofsem Überschusse entstehen 21,55, statt 46,33 p. c.; mit verdünnter Säure erhält man 43,52 p. c. Ameisensäure scheint ungefähr in demselben Verhältnisse gebildet zu werden, wie Hydroxylammoniumchlorid. Die Menge des gebildeten Ammoniumchlorides variiert in umgekehrtem Sinne mit der des Hydroxylammoniumchlorides. Ist die Salzsäure verdünnt, so entsteht kein Ammoniumchlorid, wonach die Einwirkung verdünnter Salzsäure auf das Knallsilber sich von derjenigen auf das Knallquecksilber nicht unterscheidet. Durch Einwirkung von Salzsäure und Kalium auf fulminursaures Silber konnte weder Hydroxylammoniumchlorid, noch Ameisensäure erhalten werden.

Die Vff. haben endlich auch noch die STEINER'sche Reaktion wiederholt, indem sie das Knallquecksilber durch Schwefelwasserstoff in Äther zersetzten. Sie konnten aber keine Spur von Oxalsäure hierbei nachweisen. (Chem. N. **50**. 256. 28. [22.] Nov. 1884. London, Chem. Soc.)

Konrad Natterer, *Über die Einwirkung von Zinkäthyl auf α-γ-Dichlorcrotonaldehyd.* Diese Untersuchung hat gelehrt, dafs die Einwirkung von Zinkäthyl auf α-γ-Dichlorcrotonaldehyd verläuft nach der Gleichung:



Das so entstandene „Zwischenprodukt" zerfällt dann beim Eintragen in verdünnte Schwefelsäure in $ZnSO_4$, C_2H_6 und in den Alkohol:



Durch den Umstand, dafs dieser Alkohol ein Derivat des *„Tetramethylens"* ist, sind so manche Eigentümlichkeiten seines chemischen Verhaltens bedingt. Der prozentischen Zusammensetzung nach ist der Körper ein Chlorsubstitutionsprodukt eines Alkohols von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O$; dabei ist er jedoch gesättigt. Ähnliches gilt von seinen Derivaten. Nach obiger Konstitutionsformel sind die beiden Chloratome des Alkohols, $C_6H_{10}Cl_2O$, verschieden gestellt; das eine befindet sich im Tetramethylenringe, das andere in einer Seitenkette. Ein solcher Unterschied in der Stellung von Halogenatomen ist bei Benzolderivaten von mafsgebendem Einflusse auf die Reaktionsfähigkeit der Halogene. Gerade so ist es auch hier. Das eine Chloratom (jedenfalls das der Seitengruppe) reagiert sehr leicht; das andere geht nur ausnahmsweise Reaktionen ein. Essigsaures Silber nimmt aus dem Acetat $C_6H_9Cl_2$. $O.C_2H_3O$ nur ein Chloratom heraus.

Bei der Reduktion des Alkohols $C_6H_{10}Cl_2O$ mittels Eisen und Essigsäure geht ebenfalls nur ein Chloratom heraus; der (als Hauptprodukt) entstandene Alkohol $C_6H_{11}ClO$ wird durch Barytwasser und durch Natriumamalgam nicht verändert und besitzt die Formel: $CH_3-CH<\begin{matrix}CH_2\\CCl\end{matrix}>\begin{matrix}CH_2\\CH_2.OH\end{matrix}$.

Wird das Chlorid $CH_2Cl-CH<\begin{matrix}CH_2\\CCl\end{matrix}>\begin{matrix}CH_2\\CH_2Cl\end{matrix}$ mit Barytwasser gekocht, so gehen von den drei Chloratomen nur zwei heraus.

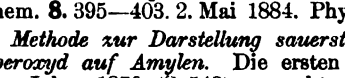
Während in allen diesen Fällen das eine Chloratom nicht in Reaktion tritt, erfolgt vollständige Herausnahme des Chlors, sowie totale „Verharzung" beim Behandeln des Alkohols $C_6H_{10}Cl_2O$ mit Alkalien und ähnlich wirkenden Mitteln. Dieses aldehydartige Verhalten des Alkohols $C_6H_{10}Cl_2O$ rührt vielleicht daher, dafs unter Umständen das Chloratom der Seitenkette den Platz wechselt mit einem Wasserstoffatom der Alkoholgruppe, worauf sofort energische Reaktion (Oxydation) eintritt.

Bei direkter Oxydation zerfällt der Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$. Dies ist vielleicht zu vergleichen mit der beim Oxydieren eintretenden Zerstörung einiger Benzolderivate (o-Chlortoluol und andere Orthoderivate, Wasserstoffadditionsprodukte.) (Monatsh. f. Chem. **5**. 567—88. Nov. [16.] Okt. 1884.)

Adolf Bazinsky, *Über das Vorkommen von Xanthin, Guanin und Hypoxanthin.* Vf. isolierte nach dem von KOSSEL bei Darstellung des Xanthins und Hypoxanthins aus tierischen Geweben eingeschlagenen Verfahren diese beiden Verbindungen aus Pekkothee. Zugleich stiefs er auf eine in Ammoniak unlösliche Substanz, die er für Guanin hielt. Sodann konnte die Anwesenheit des Guanins, Xanthins und Hypoxanthins im frischen, und bei Sauerstoffabschluſs gefaulten Pankreas nachgewiesen werden. Fütterungsversuche mit Hypoxanthin erwiesen, daſs dasselbe dabei zum gröſsten Teile verschwindet. Der Übergang desselben in Harnsäure ist nicht ausgeschlossen. Eine ziemlich regelmäſsige Vermehrung der Xanthinmenge findet im nephritischen, albuminhaltigen Harn bei Kindern statt. (Ztschr. physiol. Chem. **8**. 395—403. 2. Mai 1884. Physiol. Inst. d. Univ. Berlin.)

E. Lippmann, *Über eine Methode zur Darstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen. I. Einwirkung von Benzoylhyperoxyd auf Amylen.* Die ersten Mitteilungen über diese Reaktion hat der Vf. bereits im Jahre 1870 (S. 549) gemacht. Er hat den Gegenstand jetzt weiter verfolgt und teilt darüber folgendes mit.

BRODIE, der Entdecker der Säurehyperoxyde, hat bekanntlich (LIEB. Ann. **108**.) das analoge Verhalten dieser Körperklasse im Vergleiche mit den Halogenen zu Jodkalium, gelbem Blutlaugensalz, Manganoxydulsalzen hervorgehoben; betrachtet man diese Hyperoxyde als substituiertes Wasserstoffhyperoxyd, so findet das oben erwähnte Oxydationsvermögen, sowie die mehr oder minder groſse Explodierbarkeit dieser Verbindungen eine natürliche Erklärung.



Wasserstoffhyperoxyd vereinigt sich in der Kälte mit ungesättigten Verbindungen; so bildet es mit Blausäure Oxamid, mit Amylen den entsprechenden Glykol (LIEB. Ann. **126**. 195). Andererseits hat LEEDS (Ber. Chem. Ges. **14**. 1382) neuerdings gezeigt, daſs es durch Einführung der Hydroxylgruppe substituierend einwirken kann:

$$C_6H_8 + H_2O_2 = H_2O + C_6H_6O.$$

Unter Umständen werden Verbindungen durch den aktiven Sauerstoff des Hyperoxydes oxydiert, so Anthracen zu dem entsprechenden Chinon; Diphenylamin, Dimethylanilin wurden in lackähnliche Verbindungen umgesetzt. Verhielt sich nun ein Säurehyperoxyd dem Wasserstoffhyperoxyde analog, so war beim Amylen, wenn die Reaktion in der Kälte verlief, die Bildung eines Additionsproduktes der Benzoesäure eines Amylens oder Diamylenglykols zu erwarten. Andererseits konnten in der Wärme Substitutionsprodukte des Amylens oder Diamylens erhalten werden, deren Struktur vollkommene Analogie mit den Halogenderivaten dieser beiden Kohlenwasserstoffe zeigen würde:

1) $$C_5H_{10} + \begin{matrix} C_7H_5O \\ C_5H_5O \end{matrix}\!\!>\!O_2 = C_7H_6O_2 + \begin{matrix} C_5H_9 \\ C_7H_5O \end{matrix}\!\!>\!O$$

2) $$C_{10}H_{20} + \begin{matrix} C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{matrix}\!\!>\!O_2 = C_7H_6O_2 + \begin{matrix} C_{10}H_{19} \\ C_7H_5O \end{matrix}\!\!>\!O \text{(1)}.$$

Würde die Einwirkung nach Gleichung (1) erfolgen, so müſsten sich 50 p. c. des angewandten Hyperoxydes an Benzoesäure bilden müssen. Die sich bei nachfolgenden Versuchen gebildete Benzoesäure wurde durch Titration mit $^1/_{10}$ Ammon bestimmt. Ihre Menge betrug bei verschiedenen Versuchen nur 23—23,6 p. c., so daſs sich wahrscheinlich das Superoxyd an zwei Moleküle Amylen anlagert.

Darstellung von Benzoylhyperoxyd. BRODIE verdanken wir eine Methode zur Darstellung von reinem Bariumhyperoxydhydrat, entstanden durch Auflösen von käuflichem Hyperoxyd in verdünnter HCl, welche Lösung, partiell mit Barytwasser gefällt, der entstandene Niederschlag (Thonerde, Eisen) durch ein Leinwandfilter von der alkalischen Lösung getrennt und das Filtrat mit dem gleichen Alkali ausgefällt wird. Man erhält auf diese Weise $BaO_2 + 6H_2O$, welches als Ausgangspunkt für die Darstellung organischer Säurehyperoxyde zu betrachten ist. Arbeitet man jedoch in gröſserem Maſsstabe, so scheitert diese Darstellung an dem Umstande, daſs sich solche alkalisch reagierende, langsam filtrierende Lösungen von H_2O_2, selbst wenn sie mit Eis gekühlt werden, ziemlich rasch unter Sauerstoffabgabe zersetzen, so daſs man eilig zu operieren genötigt ist, falls man nicht beträchtliche Einbuſse an Hyperoxyd erleiden will. Aus diesem Grunde verzichtete Vf. auf die Darstellung der reinen Verbindung und benutzte das käufliche Präparat, das er anfangs von TROMMSDORF, später von KAHLBAUM bezog.

Wenn das Bariumsuperoxyd unter Abkühlung in sehr verdünnter Salzsäure gelöst

und diese Lösung mit genügender Menge Jodkalium versetzt worden war, wurde der Gehalt an Hyperoxyd durch Titrieren der bei vorsichtigem Erhitzen frei gewordenen Jodmenge mit $^1/_{10}$ unterschwefligsaurem Natrium bestimmt. Derselbe schwankt bei verschiedenen Präparaten zwischen 53 bis 70 p. c. War derselbe über 55 p. c. gestiegen, so wurde das Pulver, nachdem die Erfahrung gezeigt hatte, dafs die Einwirkung am besten mit einem Präparate gelingt, welches sämtliches Hyperoxyd als Bariumhyperoxydhydrat enthält, bei vorsichtigem Wasserzusatze zu einem Breie verrieben, derselbe längere Zeit stehen gelassen, bis er eine steinharte Konsistenz annahm, dann gepulvert und zwischen Papier vollkommen getrocknet. Hierauf wurde der Sauerstoff in diesem Präparate neuerdings volumetrisch gemessen.

24 g so bereiteten Hyperoxydhydrates wurden unter beständigem Rühren in 20 g Chlorbenzoyl, welches, frei von $POCl_3$, den richtigen Siedepunkt zeigte, eingetragen und der Brei zwei Stunden stehen gelassen. Die Masse, welche noch nach etwas Benzoylchlorid roch, wurde mit viel Wasser verrührt, um das gebildete Bariumchlorid zu lösen, dann wurde die Benzoesäure mittels einer Sodalösung entfernt, mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen, die zurückbleibende weifse bröckliche Masse auf Thonplatten vollkommen getrocknet, schliefslich dieser Rückstand dreimal mit viel kochendem Äther extrahiert, bis das Ungelöste beim Erhitzen am Platinbleche ruhig abbrannte. Man gewinnt 9—11 g reines Benzoylhyperoxyd, das ist 53—65 p. c. der theoretischen Ausbeute. Selbst wenn man mit der dreifachen Menge Superoxydhydrates, also 72 g arbeitet, sinkt die Ausbeute nie unter 53 p. c. Das so erhaltene Hyperoxyd ist als chemisch rein zu betrachten.

Einwirkung des Hyperoxydes auf Amylen. Dieses Superoxyd wirkt nun bei gewöhnlichem Drucke weder in der Kälte, noch beim Siedepunkte des Amylens[1] auf das letztere ein. Als man den Druck auf zwei bis drei Atmosphären erhöhte, blieben beide Verbindungen gröfstenteils unverändert zurück.

Verschieden hingegen verläuft die Reaktion im zugeschmolzenen Rohre bei 100° C. Dann löst sich bei einem Drucke von ungefähr zehn Atmosphären das Hyperoxyd im Amylen, vorausgesetzt, dafs von letzterem ein Überschufs vorhanden. Das Ende der Einwirkung wird erkannt, wenn bei längerem Stehen der Röhren keine Krystallausscheidung des Hyperoxydes erfolgt. Zunächst wurden 5 g Hyperoxyd mit einem grofsen Überschusse von Kohlenwasserstoff, das ist der gleichen Menge, einige Stunden auf 100° C. erwärmt. Hierbei explodierten viele Röhren, weshalb die Beschickung auf 3 g Hyperoxyd und 3 g Pentylen herabgesetzt wurde, hierbei findet nun keinerlei Explosion statt. Auf diese Weise konnten über $^1/_2$ kg Hyperoxyd mit dem gleichen Gewichte Amylen verarbeitet werden, natürlich in einer entsprechend grofsen Anzahl von Röhren. Schliefslich bestand der Röhreninhalt aus einem, hauptsächlich durch Benzoesäure und wenig Anhydrid verunreinigten Öle.

Die Gesamtmenge der Benzoesäure wurde, wie bereits oben erwähnt, durch Titration in der Wärme mittels $^1/_{10}$ normalem Ammon ermittelt, nachdem man sich vorher mit einer Probe sehr reiner Benzoesäure von der Zuverlässigkeit dieser Methode überzeugt hatte. Dafs sich hierbei Benzoesäureanhydrid nur in untergeordneter Menge bildet, zeigt folgender Versuch.

Es wurde das Öl mittels der Saugpumpe von den Krystallen abgesogen und diese letzteren zweimal aus Ligroin umkrystallisiert. Dieselben schmolzen bei 118° C., aus Wasser umkrystallisiert bei 120—121° C. Beim Aufblasen der Röhren war nur sehr geringer Druck vorhanden. Die in einem Gasometer aufgefangenen Gase bestanden aus Amylendampf, etwas Amylwasserstoff und Spuren CO_2. Der gesammelte Röhreninhalt wurde zur Wiedergewinnung des Amylens am Wasserbade destilliert, der Rückstand zur Entsäuerung mit Sodalösung digeriert. Für 5 g Hyperoxyd erhielt man 7 g reines Öl, welches leichter als Wasser, einen angenehmen aromatischen Geruch zeigte, bei 10° C. nicht erstarrte und selbst im Vakuum nicht ohne Zersetzung destilliert werden konnte. Seine Analysen ergaben 76,0 und 76,3 C; 8,0 und 7,6 H. Eine zweite Darstellung, welche genau wie oben durchgeführt wurde, ergab 74,0 C und 8,4 H.

Hieraus, sowie aus anderen Gründen mufste man an der einheitlichen Natur dieses Produktes zweifeln und war bald zu der Annahme berechtigt, dafs hier ein Gemenge von Benzoesäureäther vorliege, deren relative Zusammensetzung nicht konstant bleibe. Das Verhalten dieses Öles gegen Ätzkali sollte diese Ansicht bestätigen. Wendet man festes geschmolzenes Kalihydrat an, so wird die Masse beim Erhitzen durch ausgeschiedenes Benzoat sofort fest. Dasselbe wurde in viel H_2O gelöst und das Öl mit Äther aufgenommen.

---

[1] Das zu diesen Versuchen verwendete Pentylen zeigte einen Siedepunkt von 35—40° C. und war ein Gemenge isomerer Olefine.

Die wässerige alkoholische Lösung wurde, nachdem sie vorher zur Entfernung des Äthers erhitzt war, angesäuert; die hierbei sich massenhaft ausscheidende Säure zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt der Benzoesäure, 120—121° C., und besafs aufserdem alle ihre Eigenschaften.

Der Äther hinterliefs einen stark braunen Rückstand. Um nun einer etwaigen Zersetzung durch festes Kalihydrat vorzubeugen, wurde die Verseifung im grofsen Mafsstabe durch alkoholisches Ätzkali bewerkstelligt, und zwar wurde diese durch dreimalige successive Behandlung mit jedesmal unzureichenden Mengen Alkali beendigt. Der so erhaltene Brei wurde zur Entfernung des Alkohols längere Zeit am Wasserbade erhitzt, das Kaliumbenzoat in heifsem Wasser gelöst und das sich ausgeschiedene hellgelbe Öl derselben Behandlung unterworfen. Das schliefslich erhaltene Produkt war leichter als Wasser, besafs einen ebenfalls eigentümlichen, von dem des Rautenöles verschiedenen Geruch, reduzierte nicht ammoniakalische Silberlösung, verbindet sich nicht mit Natriumdisulfid und reagiert vollkommen neutral.

Bei der Destillation steigt das Thermometer kontinuierlich auf 200° C. Zwischen 200 bis 223° ging so ziemlich mehr als die Hälfte des gesamten Produktes über, während der Rückstand bis 300° C. siedet, welcher, da seine Menge unzureichend war, noch nicht in den Bereich der Untersuchung gezogen wurde. Die zwischen 23° C. siedende farblose Flüssigkeit wurde zehnmal fraktioniert und hieraus eine bei 198—203° C. (unkorr.) konstant siedende Fraktion isoliert. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung des *Diamylenoxydes*. Dampfdichte gef. 5,23, 5,21 und 5,47; ber. 5,40. Das von A. Bauer (Jahresb. 1862. 450) aus dem Diacetat des Diamylenglykols zuerst dargestellte Diamylenoxyd destillierte zwischen 170—180° C. und reduzierte ammoniakalische Silberlösung. Schneider (Lieb. Ann. **157.**) erhielt durch Oxydation des Diamylens mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure ein Isomeres des Diamylenoxydes. Siedepunkt 180—190° C., welches ammoniakalische Silberlösung leicht reduziert, und weiter oxydiert eine eigentümliche Säure, $C_7H_{14}O_2$, welche Amethensäure liefern soll. Endlich erhielt Eltekoff (Jahresber. 1878) bei der Behandlung von Diamylenbromid mit Bleioxyd und H_2O ein Diamylenoxyd, Siedepunkt 192—194° C., dessen übrige Eigenschaften er nicht beschreibt.

Ob die hier beschriebene Verbindung mit der zuletzt erwähnten, von Eltekoff entdeckten, identisch ist, diese Frage, sowie jene nach der Struktur dieses Diamylenoxydes, werden sich nach vollendetem Studium der Oxydation beantworten lassen.

Dafs diese Methode auch zur Darstellung anderer sauerstoffhaltiger Derivate brauchbar erscheint, ist wahrscheinlich. Es sollen solche des Chinolins und Pyridinbasen zunächst in betracht gezogen werden. (Monatsh. f. Chem. **5.** 559—66. Nov. [9. Okt.] 1884.)

8. Technische Chemie.

Charles F. Mabery und **H. H. Nicholson,** *Über die β-Dibromdichlorpropionsäure und β-Bromdichloracrylsäure.* Die *β-Dibromdichlorpropionsäure* entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf β-Dibromacrylsäure bei 100°, bildet schiefe Prismen, schmilzt bei 100° und sublimiert bei höherer Temperatur. Ihr Calciumsalz enthält $1^1/_2$ Molekül und ihr Kaliumsalz 2 Moleküle Krystallwasser. Durch Alkalihydrate, am geeignetsten durch Barythydrat, geht sie in *β-Bromdichloracrylsäure* über, welche in perlmutterglänzenden, bei 75—78° schmelzenden Krystallen erhalten werden kann. Bei 20° lösen 100 Tle. Wasser 4,77 Tle. der Säure auf. Das Barium- und das Calciumsalz enthalten 3 Moleküle Wasser. Die Säure hat die Konstitution $CBrCl{=}CCl{-}COOH$, die β-Dibromdichlorpropionsäure $CBr_2Cl{-}CHCl{-}COOH$. (Amer. Chem. Journ. **6.** 165—70.)

Scheurer-Kestner, *Über die Zusammensetzung der Verbrennungsgase des Pyrits.* (C. r. **99.** 917—19. [24.*] Nov. 1884.)

G. Lunge, *Einwirkung von Nitraten auf Eisen und Salpeter bei Gegenwart von Ätzalkalien.* Der Vf. erklärt die Einwürfe, welche Parnell (**84.** 748) gegen die von Lunge und Smith veröffentlichte Abhandlung über die Oxydation der Schwefelverbindungen bei der Fabrikation kaustischer Soda erhoben hat, für unbegründet. Lunge und Smith haben nicht mit unreinen (Sulfid enthaltenden) Rohsodalaugen, sondern mit reinen Materialien gearbeitet, wodurch schon der gröfste Teil der Erörterungen Parnell's hinfällig wird. Wie die früheren zahlreichen Versuche von Lunge und Smith gezeigt haben, entsteht beim Kochen von reiner konzentrierter Ätzalkalilauge mit Salpeter und Eisen eine bedeutende Menge Ammoniak, welche bis auf 90 p. c. des angewendeten Salpeters entsprach. Neue unabhängige Versuche haben die Reduktion von Nitrat durch Eisen wiederum vollständig bestätigt. Lunge hält es für sehr wahrscheinlich, dafs die von Parnell gefundene vermeintliche Reduktion von Nitrat durch Eisensulfür auf einem Irrtume beruhe. Bei den ersten Versuchen Parnell's, bei denen ohne Beisein von Eisen keine Reduktion

zu Ammoniak eintrat, wurde wahrscheinlich eine bedeutende Menge Salpeter angewendet, so dafs die Reduktion durch Natriumsulfid nur bis zu Nitrit fortschreiten konnte. Bei den letzten Versuchen, wobei Eisen angewendet wurde, war die Salpetermenge jedenfalls geringer, so dafs sich Ammoniak bildete, welches dann irrtümlich als durch Wirkung von Eisensulfür entstanden angesehen wurde. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884. 287; Pol. Journ. **254.** 231.)

Ferd. Fischer, *Über die Verwertung der Hohofengase.* Eine historische Zusammenstellung, durch Abbildung erläutert. (Pol. J. **254.** 254—64.)

Thomas B. Osborne, *Die Abscheidung des Zinks aus Erzen etc.* Die Abscheidung des Zinks aus Erzen geschieht analog der vom Vf. angegebenen Trennung des Zinks vom Nickel (vgl. **84.** 953.) (Amer. Chem. Journ. **6.** 151—52.)

G. Liebscher, *Die zweckmäfsigste Konservierung der Rübenschnitzel.* (SCHEIBLER'S N. Z. **13.** 191—94. Jena.)

Konrad Trobach, *Verfahren zur direkten Gewinnung des Zuckers aus zuckerhaltigem Rohmateriale, nebst einem zur Ausübung dieses Verfahrens geeigneten Apparate.* Die Erfindung besteht im wesentlichen darin, das zerkleinerte zuckerhaltige Rohmaterial, wie Rübenschnitzel, zerkleinertes Zuckerrohr oder dergl. behufs Entwässerung und Aufschliefsung desselben der Einwirkung von Alkoholdämpfen auszusetzen, bei dessen Verdampfung das in den Rohstoffen enthaltene Wasser mit den entwickelten abgehenden Alkoholdämpfen abgeführt wird, und ferner darin, aus dem so durch Alkohol entwässerten zuckerhaltigen Rohmateriale den Zucker mittels heifsen Alkohols zu extrahieren.

Die durch die Extraktion erhaltene, stark alkoholische Zuckerlösung wird behufs Abscheidung von darin vorhandenen sauren Salzen durch ein aus Kalk oder Kreide bestehendes Filter filtriert. Der Zweck des Verfahrens ist unter Anwendung von heifsem Alkohol als Extraktionsmittel direkt aus der Rübe eine möglichst hohe Ausbeute an krystallisierbarem Zucker ohne Bildung von verändertem oder Invertzucker, und ohne nennenswerte Verunreinigung mit Nichtzuckerstoffen zu erhalten und in der entzuckerten Rübenmasse sämtliche oder nahezu alle Nährsalze zurückzuhalten, und somit in der letzteren einen Rückstand zu erzielen, der eine äufserst vorteilhafte Verwertung zu Viehfütterungszwecken gestattet. (D. Zuckerind. 1884. Nr. 37; SCHEIBLER'S Neue Ztschr. **13.** 211—215.)

C. Scheibler, *Bemerkungen zu dem vorstehenden Verfahren von Konrad Trobach.* (SCHEIBLER'S N. Z. **13.** 215—20.)

Manoury, *Versuche über die Saftreinigung in der Zelle der Zuckerrübe.* (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucrerie et de Distillerie 1884. 236; SCHEIBLER'S Neue Ztschr. **13.** 204—206.)

Riccardo de Barbieri, *Der Zuckerrübenbau und die Zuckerindustrie Italiens.* (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucrerie et de Distillerie 1884. 315; SCHEIBLER'S Neue Ztschr. **13.** 157—159.)

H. Bodenbender, *Die genaue Ermittelung des Invertzuckers mit Bezug auf den Handel in Rendementware.* Bereits früher hat der Vf. darauf aufmerksam gemacht, dafs viele Rüben eine Substanz enthalten, welche die Eigenschaft besitzt, Kupferoxyd aus alkalischer Lösung als gelbes Kupferoxydulhydrat auszuscheiden, welches nach längerem Kochen mit dem Reagens zu rotem Kupferoxydul reduziert wird. Diese Substanz wird beim Kochen mit alkalischen Erden oder Alkalien hinsichtlich ihrer Eigenschaft, Kupferoxyd zu reduzieren, nicht geändert und tritt mithin in allen Produkten der Fabrikation mit dieser letzteren Fähigkeit auf. Sie findet sich in der That in den Rohzuckern, Raffinaden und hervorragend in den Melassen.

Die Unterscheidungsmerkmale des Körpers von Invertzucker erhellen aus dem bereits Gesagten. Während Invertzucker nach dem Kochen mit Kali- oder Natronlauge die Eigenschaft, Kupferoxyd in alkalischer Lösung zu reduzieren, verloren hat, behält der fragliche Körper dieselbe bei.

Zucker, Melassen etc., die auf Invertzucker geprüft werden sollen, sind demnach einmal direkt mit FEHLING'scher Lösung zu behandeln und dann nach dem Kochen mit Kali- oder Natronlauge. Die Differenz beider Bestimmungen ergiebt den Invertzucker. Dagegen ist es nicht richtig, aus der direkten Bestimmung auf Invertzucker zu schliefsen, wie dies heute üblich ist.

Obigen Gegenstand zur allgemeinen Kenntnis zu bringen, erschien dem Vf. um so wichtiger, als in dieser Kampagne wiederum, wie in der vorigen, sehr häufig Invertzucker in Rohzuckern gefunden wird, die mit Rücksicht auf die übliche Fabrikationsmethode — starkes Kochen mit Kalk — gar keinen erhalten können und ihn thatsächlich auch nicht

enthalten, wohl aber die fragliche Substanz. (D. Zucker-Ind. 1884. 1253; SCHEIBLER's N. Z. **13**. 282—83.)

C. Schmitt, *Über den käuflichen Stärkezucker und die in demselben enthaltene unvergärbare Substanz, genannt Gallisin.* (Mitt. aus d. amtl. Lebensmittelunters.-Anst. u. chem. Vers.-Stat. zu Wiesbaden 1884. 204—68; vergl. C. SCHMITT u. A. COBENZL, Ber. Chem. Ges. **17**. 1000—15, und C. SCHMITT und JOSEF ROSENHEK, Ber. Chem. Ges. **17**. 2456—2467.)

Carl Amthor, *Analysen 1883er Elsafs-Lothringischer Naturweine.* Einige derselben wurden selbst aus Trauben gekeltert (mit x bezeichnet), das Extrakt wurde mit 100 ccm Wein bestimmt, welcher auf dem Wasserbade zur Extraktkonsistenz verdunstet und dann zwei Stunden bei 100° C. getrocknet wurde.

Das Glycerin ist nach NEUBAUER und BORGMANN (Modifikation CLAUSNITZER), der Weinstein uud die Weinsäure nach BERTHELOT und FLEURIEN bestimmt worden.

Nr.		Alkohol Vol.-Proz.	Extrakt	Asche	Phosphorsäure	Säure	Weinstein	Weinsäure	Glycerin
	Elsässer Weine								
1	Roter Oberelsässer . . .	9,20	2,5056	0,2466	0,0270	0,99	0,2280	0,0335	0,5586
2	Weifs Barr	9,00	2,0725	0,1447	0,0345	0,76	0,3100	0	0,6511
3	„ Dambach . . .	8,75	2,2514	0,2438	0,0350	0,85	0,1440	0,0063	0,5775
4	„ Kleeburg . . .	7,90	2,1115	0,1835	0,0320	1,04	0,3280	0,0686	0,5839
5	„ St. Nabor x . .	9,75	1,9972	0,2257	0,0340	0,96	0,4280	0,0941	—
6	„ Nothalten . . .	8,80	2,3175	0,2150	0,0360	0,74	0,2780	0	0,4757
7	„ „ (Clevner) .	9,00	2,2048	0,1788	0,0441	0,88	0,2160	0,0893	0,7498
8	„ „ (Riesling) .	8,90	2,6245	0,2025	0,0480	0,93	0,2680	0,0478	0,7218
9	„ Oberehnheim . .	9,00	2,1313	0,1660	0,0305	0,82	0,3440	0,0734	0,6498
10	„ Sulz unterm Wald .	7,50	2,3479	0,2262	0,0335	1,08	0,4000	0,1356	0,6059
11	„ Wangen . . .	8,25	2,3678	0,1585	0,0350	0,96	0,2420	0,1627	0,6174
	Lothringer Weine.								
12	x	6,25	2,4975	0,2235	0,0190	1,53	0,4940	0,1036	0,5228
13	x	7,75	2,2908	0,1383	0,0170	1,06	0,3640	—	0,6972

Bei sämtlichen Weinen, mit Ausnahme des Lothringer Nr. 1, der aus nicht völlig reifen Trauben gewonnen wurde, bleibt nach Abzug der Säure vom Extrakte mehr wie 1,0. Bei dem Lothringer bleibt etwas weniger, nämlich 0,97.

Das Verhältnis von Glycerin zu Alkohol schwankt zwischen 1 : 18,4 p. c. Vol. = 1 : 14,6 p. c. Gew. und 1 : 11,1 p. c. Vol. = 1,88 p. c. Gew. (Rep. anal. Chem. **4**. 296. Strafsburg.)

Friedr. Goppelsröder, *Über Bildung der Indigoküpe auf dem Zeuge selbst mit Hilfe des galvanischen Stromes und dadurch bewirkte Blaufärbung des Zeuges.* (Pol. Journ. **253**. 381—85.)

Friedr. Goppelsröder. *Über Ätzen von Indigblau und Türkischrot auf elektrochemischem Wege.* (Pol. Journ. **253**. 430—31.)

A. Müller-Jacobs, *Nochmals zur Türkischrotölfrage.* (Pol. Journ. **254**. 302—12.)

H. Schmid, *Bemerkungen zu den Arbeiten Müller-Jacobs': Über das Türkischrotöl.* (Pol. Journ. **254**. 346—50.)

L. Liechti und **W. Suida,** *Bemerkungen zu A. Müller-Jacobs' Kritik unserer Arbeit: Über die Zusammensetzung der Türkischrotöle.* (Pol. Journ. **254**. 350—52.)

Louis Aubry, *Aus dem 6. Jahresberichte der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München 1881/83* (Freising 1884). *Bericht aus dem Stationslaboratorium pro 1881/83.* Der Jahresbericht liefert zunächst eine Übersicht über die analytischen Ergebnisse der *Untersuchungen von Braugerste* aus verschiedenen Ländern, 1881er und 1882er Ernte. Der Phosphorsäuregehalt betrug im Durchschnitte (in Prozenten der Trockensubstanz):

	höchste Zahl	niedrigste Zahl	gröfste Differ.	Mittelzahl
1881:	1,282	0,790	0,492	1,015
1882:	1,276	0,646	0,630	0,981,

und der Gehalt an Proteïnstoffen:

1881:	13,56	8,23	5,33	10,52
1882:	14,13	8,21	5,92	10,51.

Im Jahre 1881 hatte von neunzig Gersten eine aus dem badischen Rheinthale den höchsten Stickstoffgehalt mit 2,17 p. c. = 13,56 p. c. Proteïnstoffen, und eine bayrische Gerste aus der Gegend von Freising (Oberbayern) war durch den höchsten Phosphorgehalt 1,28 p. c. ausgezeichnet.

Im Jahre 1882 hatte von 136 Gersten das badische Rheinthal die stickstoffreichste geliefert mit 2,261 p. c. Stickstoff = 14,13 p. c. Proteïnstoffen, während der höchste Phosphorsäuregehalt mit 1,276 p. c. wieder einer bayrischen Gerste aus der Gegend von Erding zufällt. Die an Stickstoff ärmste Gerste stammte im Jahre 1881 und 1882 aus Ungarn (1881: 1,317 p. c. Stickstoff = 8,23 p. c. Proteïnstoffe; 1882: 1,313 p. c. Stickstoff = 8,21 p. c. Proteïne); die an Phosphorsäure ärmste im Jahre 1881 aus Arles in Frankreich (mit 0,790 p. c.), und im Jahre 1882 eine slovakische (mit 0,646 p. c.).

Der Berichterstatter schildert alsdann die Ergebnisse der *Keimversuche*, welche in der Station angestellt sind; diesen folgen die Beschreibung der *Versuchsseide* und *Analysen von Bieren und Würzen*.

Die Untersuchungen *über die stickstoffhaltigen Bestandteile der Gerste und des Malzes, der Würzen und Biere* ergaben:

a. Dafs das Malz (weder Grünmalz, noch Darrmalz) nicht fertig gebildete Peptone im Sinne derjenigen enthält, welche bei der Verdauung tierischer Proteïnstoffe entstehen; b. dafs das Malzferment weder allein, noch durch anorganische Säuren unterstützt, die Fähigkeit besitzt, aus Gerste- oder Malzalbuminaten Peptone zu bilden, welche nach GORUP-BESANEZ mit Kupfersulfat und Natronlauge sich violett färben; c. dafs Salz-, Schwefel-, Milchsäure, welche bekanntlich allein, ohne Mitwirkung des Pepsins, tierische Albuminate in Peptone umzuwandeln vermögen, auf die Eiweifskörper der Gerste und des Malzes nur lösend, nicht aber in die eigentlichen Peptone verwandelnd wirken.

Eine gröfsere Anzahl von diversen Darrmalzen der verschiedensten Provenienz, und Grünmalzen wurden einer Prüfung auf etwa vorhandene, den Fleischpeptonen ähnliche Stickstoffverbindungen unterzogen, welche das überraschende Resultat ergeben hat, dafs Grün- und Darrmalze ein diesen ähnlich sich verhaltendes Pepton enthalten können. Es waren aber nur eine geringe Zahl Malze, bei welchen die Reaktion eintrat, während die Mehrzahl dieselbe nicht zeigte. Es beweist diese Thatsache, dafs manche Malze Stickstoffverbindungen enthalten, welche in anderen vollständig fehlen. Ob diese Stickstoffverbindungen, deren Isolierung bisher nicht gelang, mit den Fleischpeptonen, mit welchen sie die für diese letzteren charakteristische Biuretreaktion teilen, identisch sind, kann erst durch fortgesetzte Versuche konstatiert werden.

Bei der Anwendung der Kupfersulfatnatronprobe auf die gesuchten Peptone hat sich ergeben, dafs das Dextrin einen Einfluss auf die Deutlichkeit der Reaktion nicht ausübt, dafs dagegen die Gegenwart gewisser Eiweifskörper, welche entweder sogleich oder erst nach einigem Stehen aus der alkalischen Flüssigkeit sich abscheiden, die Farbenreaktion beeinträchtigt und gewöhnlich gar nicht erscheinen läfst.

Die sorgfältige Entfernung dieser Körper ist daher eine Hauptbedingung für das Gelingen des Versuches. Man verfährt folgendermafsen:

Das fein gepulverte Material oder das im Mörser mit etwas Wasser zu Brei zerdrückte Grünmalz wird mit wenig Wasser bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen gelassen und filtriert. Das klare Filtrat wird mit dem gleichen Volum 96 prozent. Alkohols versetzt, der dabei entstehende, leicht sich absetzende grofsflockige Niederschlag auf dem Filter gesammelt, mit etwas Alkohol ausgewaschen, dann in einprozentiger Salzsäure gelöst und die Lösung mit verdünnter Alkalilauge oder Sodalösung neutralisiert, worauf der wieder entstehende Niederschlag abfiltriert wird. Aus dem Filtrate wird mit nicht zu viel Natronlauge wieder ein Eiweifskörper zur Abscheidung gebracht, einiges Stehenlassen und Reiben mit dem Glasstabe befördert dessen Abscheidung, der alsdann abfiltriert wird; das Filtrat wird mit bis zur Farblosigkeit verdünnter Kupfersulfatlösung versetzt. Würzen werden in derselben Weise behandelt.

Die bei den Untersuchungen der Gerste und des Malzes gemachte Beobachtung, dafs darin durch Alkalilauge fällbare Eiweifskörper enthalten sind, welche durch Gerbsäure

und Phosphorwolframsäure nicht gefällt werden und die in hohem Grade im stande sind, die eigentliche Peptonreaktion zu verdecken, gab Veranlassung, auch die Würzen darauf zu prüfen. In dem durch Alkohol in Würzen entstehenden Niederschlage ist dieser Eiweifskörper enthalten und kann davon isoliert werden, wenn man denselben in Wasser löst und zu der klar filtrierten Lösung ein paar Tropfen Alkali zufügt. Ein Überschufs der Lauge, auch ein Erwärmen des Niederschlages mit der wässerigen Lauge löst den ausgeschiedenen Eiweifskörper nicht auf. Spätere Beobachtungen lehrten, dafs man den durch Alkalilaugen fällbaren Eiweifskörper aus der Würze direkt abscheiden könne, wenn man diese zuvor mit Gerb- oder Phosphorwolframsäure gefällt hat, durch welche der Körper nicht ausgeschieden wird. Derselbe verhält sich also nicht wie die eigentlichen Peptone, ist aber insofern den Albuminaten gleich, als er durch Bleioxydhydrat, nicht aber durch Bleiessig niedergeschlagen wird; derselbe ist nicht dialysierbar. Der durch Alkali fällbare Eiweifskörper ist nicht in jeder Würze enthalten.

Sowohl Tannin, als Phosphorwolframsäure sind nicht im stande, alle den Albuminaten näher stehenden Verbindungen aus Gerstemalzauszügen und Würzen zu entfernen. Im Phosphorwolframsäurefiltrate sind noch Körper enthalten, welche den eigentlichen Albuminaten viel näher stehen, als die Amide und selbst als die Peptone.

Durch den Mälzungsprozefs werden die stickstoffhaltigen Bestandteile der Gerste löslicher und nehmen um mehr als das Doppelte im Malze zu; aus dunkel gedarrtem Malze werden weniger stickstoffhaltige Bestandteile durch Wasser ausgezogen werden, als aus lichtem Malze. Über die Unterschiede im Stickstoffgehalte der Blei-, Baryt- und Phosphorwolframsäureniederschläge läfst sich vorläufig kein Schlufs ziehen.

Die *Hefeuntersuchungen* erstreckten sich auf die Veränderung des ursprünglichen Stickstoffgehaltes einer Hefe in Würzen von abnehmender Konzentration und in demselben Verhältnisse abnehmendem Stickstoffgehalte; es zeigte sich, dafs auch der verdünnten Würze eine gröfsere Menge stickstoffhaltiger Hefennährstoffe entzogen werden. Was die Hefevermehrung und Gärung in gehopfter und ungehopfter Würze betrifft, so findet bei der ersteren eine viel schönere und höhere Kräusenbildung, und gegen Ende rasches und vollständiges Absetzen der Hefe statt, als bei den ungehopften Würzen. In der gekochten ungehopften Würze wurde die meiste Hefe produziert und der höchste Vergärungsgrad erzielt.

Zum Nachweise der schwefligen Säure. Soll ein Hopfen darauf untersucht werden, dann wird eine gröfsere Durchschnittsprobe von Dolden (ca. 10 g) zerzupft und mit so wenig Wasser bedeckt, dafs nach etwa einstündigem Stehen und Filtrieren das Filtrat 20—30 ccm ausmacht. Die Dolden sollen unbedingt durch Filtration getrennt werden. Das Filtrat wird mit Zink und Salzsäure versetzt und mit Bleipapier das sich etwa entwickelnde Schwefelwasserstoffgas nachgewiesen. Beim stark geschwefelten Hopfen tritt innerhalb weniger Minuten die Bräunung des Bleipapieres ein, wogegen beim schwach geschwefelten Hopfen oft schon eine geraume Zeit verstreicht.

In letzterem Falle ist die Destillation des Hopfens mit Wasser angezeigt, wobei die schweflige Säure im Destillate zu finden ist. Beim Nachweise der schwefligen Säure im Biere, welchem saurer schwefligsaurer Kalk oder Natron zur Haltbarmachung beigemischt war, wird durch Destillation mit Salzsäure oder Phosphorsäure die schweflige Säure sehr leicht ausgetrieben. Der direkte Nachweis wie beim Hopfen gelingt im Biere nicht, weil Bier mit Zink und Salzsäure häufig allein schon starke Schwefelwasserstoffreaktion giebt, desgleichen enthalten Biere und die Destillate aus Bieren sehr oft Schwefelwasserstoff.

Dr. Brand, Assistent an der Station, hat gefunden, dafs der gröfste Teil vorhandener schwefliger Säure schon in den ersten 5 ccm Destillat aus 100 ccm Bier enthalten ist. Sowie man auf dieses Destillat die gewöhnlichen Reagenzien für Schwefeldioxyd anwendet, ist man leicht Täuschungen ausgesetzt, denn durch Silberlösung entsteht in fast allen Fällen ein Niederschlag, Jod wird stark entfärbt etc. Wird das Bier, mit Salzsäure angesäuert, destilliert, so ist dieser Übelstand noch gröfser, wogegen er beim Destillieren mit Phosphorsäure fast verschwindet. In allen Fällen lassen sich aber die geringsten Mengen schwefliger Säure erkennen, wenn die Destillate mit Jodlösung zur Überführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure behandelt und die stark salzsaure Flüssigkeit mit Bariumchloridlösung gefällt wird.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	aus Saalgerste von der				aus Ungargerste von der		aus Landgerste	
	Trocken-horde	Darr-horde	Trocken-horde	Darr-horde	Trocken-horde	Darr-horde	Darrmalz	Darrmalz
	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.
Wassergehalt des lufttrocknen Malzes . .	6,54	1,76	7,98	2,14	5,92	2,35	2,15	2,75
Extrakt aus lufttrocknem Malze	74,0	76,9	71,8	76,5	75,5	77,3	75,3	74,6
Aus d. Trockensubst.:								
Extrakt	79,1	78,3	78,0	78,2	80,2	79,3	77,0	76,7
Mit Maltose	73,1	64,3	69,7	64,7	65,8	62,6	64,1	66,2
Maltose : Nichtmaltose = 1	0,37	0,55	0,43	0,54	0,52	0,59	0,56	0,51
Beobachtungen beim Maischprozesse. Auflösungszeit in Minuten	40	45	15	40	25	45	55	30

Kleine Mitteilungen.

Cocaïn und seine Salze, von E. MERCK. Das Cocaïn, $C_{17}H_{24}$ (nach LOSSEN), ist ein Alkaloid der Cocablätter (Erythroxylon Coca Lum.), welches 1860 von NIEMANN isoliert wurde. LOSSEN fand 1862 noch eine zweite flüchtige, bis jetzt wenig untersuchte, aber augenscheinlich schwach und nicht charakteristisch wirkende Base, das *Hygrin;* weitere Bestandteile der Blätter sind *Ecgonin, Cocagerbsäure* und ein eigentümliches Wachs. Die Cocaïnkrystalle gehören dem monoklinen Systeme an; sie schmelzen bei 98° C., lösen sich leicht in Weingeist, noch leichter in Äther, aber erst in 704 Tln. Wasser von 12° C.; dagegen sind die Salze des Cocaïns in Wasser leicht löslich.

Die ersten Nachrichten über die Wirkung des Cocagenusses stammen aus dem 16. Jahrh. (Dr. MONARDES-Sevilla 1569); 1749 wurde die Pflanze nach Europa gebracht, von JUSSIEU beschrieben und von LAMARCK Erythroxylon Coca genannt. Forscher, wie TSCHUDI, MARKHAM, PEPPIG u. a., welche Südamerika bereisten, beobachteten, daſs die Eingeborenen Cocablätter kauten, wenn sie die Folgen besonderer Strapazen paralysieren wollten. Die Indianer kauten die Blätter mit der Asche von Chenopodium Quinoa, um durch das Alkali die Gerbsäure zu eliminieren und das Alkaloid frei zu machen.

Vf. stellt sowohl das reine Alkaloid dar, als auch seine Verbindungen mit Salzsäure, Salicylsäure, Bromwasserstoffsäure, Weinsäure und Citronensäure. Seit die Darstellung des Cocaïns gelungen ist, glaubt man in diesem Körper das wirksame Prinzip der Cocablätter gefunden zu haben. Es lag von vornherein nahe, dem Alkaloid eine den Stoffumsatz hemmende, der des Caffeïns, Theïns und Theobromins analoge Wirkung zu vindizieren; indes ist es bisher nicht gelungen, irgend eine Stütze für diese Ansicht zu finden.

Cocaïn wirkt auf die Nervencentren, aber auch auf andere Nervengebiete, in kleinen Gaben meist erregend, in gröſseren lähmend, es tötet Warmblüter, die durch das Mittel weniger affiziert werden, als Kaltblüter, durch Respirationsstillstand. Wenn somit kein Zweifel obwalten kann, daſs Cocaïn ein Gift ist, so ist doch seine toxische Eigenschaft eine relativ geringe, seine Wirkung nicht kumulativ.

SCHROFF machte 1862 die ersten Versuche mit dem Mittel an Kaninchen und Fröschen. Nach FRONMÜLLER, der das Cocaïn 1863 auf seine narkotische Wirkung prüfte, hatten 0,03 bis 0,33 g intern beim Menschen keinen erheblichen Effekt; in einigen Fällen trat Schlaf ein. Puls und Atmung waren anfangs etwas beschleunigt, später subnormal. Bei Gelegenheit eines Selbstmordversuches hatten 1,5 g Cocaïn keine ernstliche Störung der Gesundheit zur Folge. Die le-

tale Dosis für den Menschen müßte also sehr hoch liegen, wenn nicht von vornherein angenommen werden dürfte, daß die Präparate jener Zeit nicht reines Cocaïn gewesen sind.

Soweit mit Cocaïnfusionen experimentiert wurde, ist zu bedenken, daß der Gehalt der Blätter zwischen 0,02 bis 0,2 p. c. Cocaïn schwankt. Von dem Cocaïn. mur. sol. scheint 0,05 g die für den Menschen wirksame Dosis zu sein.

In neuerer Zeit is TH. ASCHENBRANDT für das Cocaïn eingetreten, und in den jüngsten Monaten haben sich E. v. FLEISCHL und SIGM. FREUD in Wien eingehend mit dem Präparate beschäftigt. Das Medicament ist von den Genannten in der Form der salzsauren Verbindung zu 0,05—0,15 g pro Dosi und bis zu 0,5 g pro Tag in wässeriger Lösung gereicht worden. FREUND hat an sich selbst und an anderen vielfach experimentiert und zunächst stets eine Zunahme der physischen Kräfte, eine wahre Coca-Euphorie konstatiert. Schlafbedürfnis und Hungergefühl sind während der Cocawirkung erloschen.

Indem Vf. auf die Frage nach der therapeutischen Verwendbarkeit des Cocaïns im folgenden Antwort zu geben versucht, bemerkt er zugleich, daß sich zur Zeit nur die Grundsteine für einen späteren Bau liefern lassen. Es wird indessen auf den verschiedensten Gebieten der Medizin eifrig mit dem Mittel experimentiert, sodaß man hoffen darf, daß schon die nächste Zeit Abgeschlossenes über den Gegenstand bringen wird.

Cocaïn ist ein Stimulans, welches sich dazu eignet, die Leistungsfähigkeit des Körpers in ungefährlicher Weise auf kurze Zeit zu erhöhen. Es wirkt stärkender als Alkohol. Seine Anwendung in dieser Richtung beim Marschieren, Bergsteigen etc. ergiebt sich von selbst. Dosierung für solche Fälle: 0,05 bis 0,1 g mehrmals. Ob auch die geistige Arbeit durch das Mittel gesteigert und erleichtert wird, ist noch offene Frage. Ebenso muß für jetzt dahingestellt bleiben, ob der Physiater das Cocaïn dauernd zur Hebung der Thätigkeit der Nervencentren wird verwenden können. Melancholikern hat man monatelang Cocaïn zu 0,0025—0,1 g pro Dosis subcutan mit einigem Erfolge appliziert.

Cocaïn ist ein Magenmittel, insofern es nach Debauchen im Essen und Trinken, zu 0,025 bis 0,05 g gereicht, rasche Erleichterung und normale Eßlust zu Wege bringt. Bei atonischer Verdauungsschwäche und nervösen Magenstörungen kann man nach und nach dauernde Rückführung zur Norm durch Cocaïn erreichen. Auch bei Kachexien ist längerer Cocaïngebrauch empfohlen: bei Phthise, schweren Anämien und konsumierenden Fiebern. Ferner will man die bei langem Quecksilbergebrauche drohende Merkurialkachexie bei gleichzeitiger Inkorporation von Cocaïn vermieden haben.

Die größte Zukunft hat Cocaïn jedenfalls in der Morphin- und vielleicht auch in der Alkoholabstinenz. Die Beobachtung, daß Coca den Morphiumhunger der Morphinisten zu paralysieren vermöge, hat W. H. BENTLEY, ein Amerikaner, 1878 publiziert. Wenn sich alle in der letzten Zeit in der Beziehung gemachten Angaben bewahrheiten, so ist das Mittel von unschätzbarem Werte. Rezidive sollen nicht vorkommen, die Cocaentwöhnung dagegen seiner Zeit prompt von statten gehen, ohne daß der Morphiumhunger wiederkehrt. Depression und Nausea stellen sich während der Kur nicht ein; als einzige Abstinenzsymptome sind Durchfall und Frieren beobachtet. FREUD ist der Ansicht, daß zwischen Morphium und Cocaïn ein direkter Antagonismus besteht.

Die Behandlung der Alkoholentwöhnung ist ungleich schwieriger; die ersten Versuche datieren ebenfalls aus Amerika und sollen ziemlich günstig ausgefallen sein.

Auch als Aphrodisiacum ist das Mittel empfohlen worden, und FREUD hat unzweifelhaft sexuelle Erregung nach Cocagenuß eintreten sehen.

Cocaïn bewirkt in unmittelbarer Berührung mit den Schleimhäuten vorübergehend Gefühllosigkeit derselben. Man macht deshalb nicht nur bei gewissen Kehlkopf- und Rachenleiden direkte Heilungsversuche mit dem Alkohol, sondern man hofft es auch bei Operationen im Kehlkopfe als lokales Anästhetikum mit Erfolg anwenden zu können.

Eine wichtige und voraussichtlich häufige Verwendung scheint dem Cocaïn auf ophthalmologischem Gebiete gesichert zu sein. Am 15. Sept. v. J. waren auf der Ophthalmologenversammlung zu Heidelberg die in Wien von KOLLER angestellten Versuche Gegenstand der Erörterung. KOLLER prognostiziert dem Cocaïn eine Zukunft bei Entfernung von Fremdkörpern aus der Cornea und bei größeren Operationen (Staaroperationen, Iridectomie) oder als Narkotikum bei Hornhaut- und Conjunctivalerkrankungen. Welches der Cocaïnsalze sich vorzugsweise für die Augenpraxis eignet, dürfte sich in nächster Zeit ergeben.

Es erübrigt noch zu bemerken, daß die Experimente, deren Resultat im vorstehenden mitgeteilt ist, ausnahmslos mit dem von dem Vf. unter der Bezeichnung *„Cocaïn. mur. solub.* MERCK" in den Verkehr gebrachten Präparate angestellt worden sind; nur auf dieses passen die über die Wirkung und Dosierung gemachten Angaben.

Ecgonin wird zur Zeit auf seine physiologische Wirksamkeit geprüft und behält sich Vf. vor, auf diesen bisher nicht untersuchten Körper zurückzukommen. (Pharm. Centralh. **25.** 503 bis 505.)

Über das Degenerieren der Hefe, von M. HAYDUCK. Die Untersuchung einer Reihe sogen. „degenerierter" Hefen, die als nicht verwendbar für Brauereizwecke bezeichnet waren, hatte ergeben, daſs diese Hefen sich bei der mikroskopischen Untersuchung als normal, namentlich frei von Bakterien, erwiesen, und daſs sie ferner nicht nur den aus denselben Brauereien bezogenen normalen Hefen nicht nachstanden, sondern die letzteren sogar meist an Gärkraft übertrafen. Zur Aufklärung dieses Verhaltens hat Vf. eine Reihe von Versuchen angestellt, indem er dieselbe Hefe zur Vergärung immer neuer Würzen benutzte, bis sie degenerierte. Das Resultat der Untersuchung war folgendes: 1. die mikroskopische Untersuchung der Anstellhefen ergab, daſs dieselben von der ersten bis zur letzten (8.) Gärung durchaus normal beschaffen und frei von Spaltpilzen waren. 2. Der Stickstoffgehalt der Anstellhefe nahm mit jeder Gärung zu. 3. Die Gärkraft nahm mit wachsendem Stickstoffgehalte ebenfalls zu. 4. Die Fähigkeit der Anstellhefe, die stickstoffhaltigen Nährstoffe der Würze zu assimilieren, nahm bei fortgesetzter Benutzung der Hefe ab. Eine Regenerierung unbrauchbar gewordener Bierhefe muſs daher unter Umständen dadurch bewirkt werden können, daſs man der Anstellhefe vor ihrer Verwendung zur Vergärung der Würze einen Teil ihres Stickstoffes entzieht. Dies kann erreicht werden 1. indem man die Hefe mit einer geeigneten Flüssigkeit bei höherer Temperatur, als in der Brauerei üblich, zur Gärung anstellt, oder 2. durch Zuleiten von Luft zur gärenden Hefe. Beide Operationen bewirken stärkere Sprossung, d. h. vermehrtes Wachstum der Hefe und dadurch eine relative Verminderung des Stickstoffgehaltes. Am zweckmäſsigsten würde es sein, die beiden genannten Mittel zu vereinigen und ihre Wirkung durch Verwendung einer stickstoffarmen Gärflüssigkeit zu verstärken. Die in dieser Richtung vom Vf. ausgeführten Versuchsreihen haben ergeben, daſs 1. Bierhefe von hohem Stickstoffgehalte durch Gärung mit einer zehngradigen (Saccharometeranzeige) Würze (BRUNNENGRÄBER'sches Malzextrakt) bei 17,5° C. stickstoffärmer wird; 2. die Stickstoffabnahme und Vermehrung der Hefe ist noch viel bedeutender, wenn während der Gärung Luft durch die Würze geleitet wird; 3. die Hefe entzieht der Würze um so besser die assimilierbaren stickstoffhaltigen Bestandteile, je stickstoffärmer sie selbst ist. Aus den obigen Untersuchungen läſst sich schlieſsen, daſs der bei wiederholtem Gebrauche der Hefe immer höher werdende Stickstoffgehalt der Anstellhefe Veranlassung zur sogen. Degenerierung geben kann. Letztere würde sich dann dadurch erklären, daſs die Hefe den Stickstoff der Würze bei weitem nicht assimiliert hat, während infolge ihrer hohen Gärkraft die eigentliche Gärung längst beendet ist. Infolge dessen bleibt die junge, noch unentwickelte Hefe im Biere längere Zeit suspendiert und verhindert die rechtzeitige Klärung derselben. Aus diesem Verhalten erklärt sich auch, warum in den verschiedenen Brauereien die Degenerierung erst nach verschieden langen Zeiträumen eintritt; dieselbe hängt eben von dem gröſseren oder geringeren Stickstoffgehalte der Würzen ab. (Ztschr. f. Spiritusind. **7**. 589.)

Inhalt: Amthor, K., Elsaſs-Lothringische Naturweine 13. — Aubry, L., Brangewerbe 43. — Bazinsky, A., Vork. von Xanthin, Guanin und Hypoxanthin 39. — Barbieri, R. de, Zuckerrübenbau Italiens 42. — Bodenbender, H., Genaue Ermittelung des Invertzuckers 42. — Chancel, G., und F. Parmentier, Reaktionen des Schwefelkohlenstoffes 34. — Damoiseau, A., Darst. des Natriumsulfides 36. — Divers, E., und M. Kawakita, Zersetzung des Knallsilbers durch Salzsäure 37. — Etard, A., und G. Bémont, Ferrocyanwasserstoffsäure 36. — Fischer, F., Verwertung der Hohofengase 42. — Goppelsröder, F., Bildung der Indigoküpe auf dem Zeuge selbst mit Hilfe des galvanischen Stromes 43; Ätzen von Indigblau und Türkischrot auf elektrochem. Wege 43. — Hayduck, M., Degenerieren der Hefe 48. — Hesse, W., Kohlensäuregehalt der Luft in einem Tunnelbau 34. — Liebscher, G., Konservierung der Rübenschnitzel 42. — Liechti, L., und W. Suida, Türkischrotöl 43. — Lippmann, E., Darst. sauerstoffhalt. Verbb. 39. — Lunge, G., Einwirk. von Nitraten auf Eisen und Salpeter 41. — Mabery, Ch. F., und H. H. Nicholson, β-Dibromdichlorpropionsäure u. β-Bromdichlorakrylsäure 41. — Manoury, Saftreinigung in der Zelle der Zuckerrübe 42. — Merck, E., Cocaïn 46. — Moissan, H., Einw. des Induktionsfunkens auf das Phosphortrifluorid 34. — Müller-Jacobs, A., Türkischrotölfrage 43. — Natterer, Einw. von Zinkäthyl auf α-γ-Dichlorcrotonaldehyd 38. — Osborne, Th. B., Abscheidung des Zinks aus Erzen 42. — Scheibler, C., Direkte Gewinnung des Zuckers 42. — Scheurer-Kestner, Zusammensetzung der Verbrennungsgase des Pyrits 41. — Schmid, H., Türkischrotöl 43. — Schmitt, C., Käuflicher Stärkezucker und Gallisin 43. — Sperber, J., Über das Molekularvolum 33. — Trobach, K., Direkte Gewinnung des Zuckers 42. — Wood, J., und J. L. Borden, Einw. von Ammoniumhydrat auf die Haloïdsalze des Bleies 37.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 4. **Chemisches** 28. Januar 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

W. Ramsay und **Sydney Young**, *Über den Dampfdruck der Essigsäure und über eine neue Methode zur Bestimmung des Dampfdruckes der Flüssigkeiten.* Die Bestimmungen über den Dampfdruck der Essigsäure haben bei verschiedenen Autoren verschiedene Resultate gegeben; die Vff. fanden denselben vollkommen regelmäfsig und übereinstimmend. Sie benutzen zur Bestimmung des Dampfdruckes von Flüssigkeiten eine Art von Destillierapparat, in welchen ein mit Baumwollstoff umhülltes Thermometer eintaucht. Von Zeit zu Zeit kann von der zu untersuchenden Flüssigkeit etwas auf die Baumwolle getropft werden, so dafs diese immer feucht bleibt. Von aufsen wird dann erwärmt, wodurch die Flüssigkeit verdampft, ohne ins Kochen zu kommen. Man ändert dann den Druck und notiert die entsprechenden Thermometergrade. Auf diese Weise ist die Bestimmung des Dampfdruckes sehr leicht und genau. (Chem. N. **50.** 255. 28. [20.] Nov. 1884. London, Chem. Soc.)

J. Thoulet, *Anziehung zwischen gelösten und in Flüssigkeiten untergetauchten festen Körpern.* Wenn man in die Lösung eines Salzes einen festen Körper untertaucht, so tritt zwischen beiden eine Anziehung ein, welche unabhängig von jeder chemischen Wirkung ist. Um dies zu beweisen, stellte der Vf. mehrere wässerige Lösungen von Natrium- und Bariumchlorid her, titrierte den Gehalt derselben an Salz und tauchte einen festen Körper, welcher keine chemische Einwirkung auf das Salz ausübt, z. B. weifsen Marmor, Kaolin, Quarz ein, liefs denselben eine gewisse Zeit in Berührung und titrierte dann die Lösung von neuem. Man fand, dafs sich der Gehalt der Lösung verringert hatte, so dafs ein Teil des gelösten Körpers auf der Oberfläche des festen Körpers fixiert war.

Eingetauchter Körper	Titer vor d. Versuche (in Gramm per Liter)	Titer n. d. Versuche (in Gramm per Liter)
Weifser Marmor, NaCl . .	80,419	80,093
„ . .	80,605	80,465
„ . .	80,175	79,890
Kaolin, NaCl	80,419	79,482
Quarz, BaCl	135,69	134,26
„	108,55	107,31
„	67,84	67,28
„	27,14	26,49.

Der Titer der Flüssigkeit nach der Berührung ist stets geringer, als der vor dem Versuche, doch sind die Abweichungen bei Anwendung desselben festen Körpers nicht identisch. Diese Differenzen hängen von dem ursprünglichen Titer der Lösung, von der Temperatur und von der Natur der Körper ab. Der Vf. beabsichtigt, diese Erscheinungen noch genauer zu studieren. Für jetzt begnügt er sich mit dem Nachweise einer Anziehung, welche der sogen. *Kapillaraffinität* (CHEVREUL) analog ist.

Ein Stück weifser Marmor (3,1 g) wurde zerstofsen, getrocknet und in einen kleinen Platintiegel gebracht, worauf man auf der hydrostatischen Wage die Dichte D des vom Tiegel und dem Marmor gebildeten Systemes in Alkohol von der Dichte d bestimmte. Die Dichte bezieht sich also auf Alkohol.

Man bereitete hierauf eine konzentrierte Lösung von Kaliumcarbonat in Wasser von der Dichte d'. Die Dichte des Tiegels mit dem Marmor, bezogen auf die Carbonatlösung, ist demnach $D\frac{d}{d'}$. Führt man den Versuch aus, so erhält man eine gröfsere Dichte, und man mufs deshalb annehmen, dafs im zweiten Falle der in die Kaliumcarbonatlösung eingetauchte Körper nicht mehr blofs der Tiegel und der Marmor sind, sondern beide zusammen plus einer gewissen Menge ursprünglich gelöstem Kaliumcarbonat, welches sich auf den untergetauchten Körper fixiert hatte.

Stücke von Quarz, Glas und Marmor wurden zerstofsen und abgesiebt, so dafs die gröfsten 0,9 und die kleinsten 0,15 mm Durchmesser hatten. Diese brachte man in eine Jodidlösung, welche in drei langen und engen Röhren enthalten war, stellte durch Zusatz von Wasser das Gleichgewicht her, verschlofs die Röhren vor der Lampe und liefs sie im Wasser untergetaucht stehen. Nimmt man die Körner als sphärisch an, so variieren die Volume mit dem Kubus und die Oberfläche mit dem Quadrate der Radien; für ein gleiches Gewicht wird also die Oberfläche der kleineren Körner verhältnismäfsig gröfser sein, als die der gröfseren. Erfolgt nun die Anziehung des untergetauchten Körpers auf das gelöste Salz in direktem Verhältnisse zur Oberfläche, so mufs es unmöglich sein, die grofsen und die kleinen Körner zugleich schwimmend zu erhalten. Schwimmen die grösseren, so müssen die kleineren sich wie schwerere Körper verhalten, also zu Boden sinken. Dies wurde durch den Versuch bestätigt, mit Ausnahme des Marmors, dessen Körner je nach der Dichte der Flüssigkeit zu gleicher Zeit stiegen oder fielen, weil wegen der Porosität des Marmors gleiche Volume davon annähernd gleiche Oberflächen repräsentieren.

Es wurde endlich ein dichter Lignit gröblich zerstofsen und ebenso behandelt wie vorher; die Hälfte davon (grofse und kleine Körner gemischt) brachte man in reine Schwefelsäure, welche passend mit Wasser verdünnt war. Die Flüssigkeit enthielt kein Salz in Lösung und alle Körner fielen zu gleicher Zeit. Die andere Hälfte brachte man in eine Jodidlösung, welche entsprechend mit Wasser verdünnt war; bei einer angemessenen Konzentration sanken die kleinen zu Boden und die grofsen blieben an der Oberfläche. Es findet also Anziehung statt und diese ist proportional der Oberfläche des untergetauchten Körpers.

Diese Thatsachen können zur Erklärung folgender Erscheinungen dienen:

1. Unreinheit der meisten chemisch erzeugten und besonders der gelatinösen Niederschläge.

2. Abnahme des Titers von Salzlösungen durch Entfärbung mittels Tierkohle (Alkaloide); Wirkungsweise der kolloidalen Substanzen (Blut, Eiweifs), welche als Klärungsmittel für Flüssigkeiten dienen.

3. Reinigung der Tagewässer, indem sie zu Quellwässern werden; Klärung der Abfallwässer beim Filtrieren durch den Boden (Anwendung für den Ackerbau).

4. Feiner Thon, welcher in destilliertem Wasser lange suspendiert bleibt, wird durch Zusatz von Salzlösungen rasch gefällt. (Ablagerungen von Thon an den Mündungen der Flüsse.) (C. r. **99**. 1072—74. [15.*] Dez. 1884.)

Le Chatelier, *Über die Dissociation des Chlorhydrates.* Die Spannungen der Verdampfung und der Dissociation variieren mit der Temperatur nach der durch das CARNOT'sche Prinzip ausgedrückten Relation:

$$\frac{E}{T}\,\frac{Q}{S-\sigma} = \frac{dp}{dt},$$

in welcher Q und $S-\sigma$ die entwickelte Wärmemenge und die Volumänderung, welche durch die Umwandlung derselben Menge Substanz hervorgebracht werden, ausdrücken. Diese Gleichung zeigt, dafs, wenn durch progressive Temperaturerhöhung die Umwandlungswärme Q eine plötzliche Änderung erleidet, wie z. B. beim Schmelzpunkte, der Differentialquotient $\frac{dp}{dt}$ der Kurve des Druckes ebenfalls eine plötzliche Änderung erfährt.

Die von REGNAULT über die Dampfspannungen eines Körpers in festem und flüssigem Zustande ausgeführten Versuche haben nicht gestattet, diese Konsequenz der Thermodynamik zu verifizieren. Die Dampfspannungen der festen Körper und ihre Schmelzungswärmen sind im allgemeinen so schwach, dafs ihre Änderung innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler fällt.

Der Vf. hat deshalb das Chlorhydrat $Cl + 10\,HO$ gewählt, um die Versuche damit zu wiederholen; seine Dissociationsspannung ist bei 0° beträchtlich, und seine Bildungswärme zeigt, je nachdem man es aus flüssigem oder aus festem Wasser darstellte, eine Differenz von 7,15 cal. Die Kurve der Dissociationsspannungen dieses Körpers mufs also in dem Augenblicke, wo das Wasser fest wird, eine plötzliche Ablenkung zeigen. Dies ist, wie der Versuch ergeben hat, in der That der Fall.

Kühlt man Chlorhydrat in einer Chloratmosphäre allmählich ab, so sinkt die Spannung des Gases regelmäfsig bis zu einer Temperatur, die bei den einzelnen Versuchen nicht ganz genau übereinstimmt und zwischen −4° und −7° liegt. In diesem Momente steigt der Druck des Chlors plötzlich um 0,20 m, dann sinkt er wieder rasch bis auf wenige Centimeter über seine ursprüngliche Höhe. Bei einer weiteren Abkühlung nimmt der Druck regelmäfsig ab.

Diese Erscheinung rührt von der raschen Erstarrung des Wassers her, welches sich im Zustande der Überschmelzung befunden hatte. Die Temperatur steigt infolge dieser Zustandsänderungen plötzlich und bewirkt eine entsprechende Vermehrung des Druckes. Ist das Gleichgewicht wieder hergestellt, so nimmt die Spannung des Chlors wieder ihren normalen Wert an, welcher der Dissociation des Hydrates mit festem Wasser entspricht und etwas höher ist, als der mit flüssigem Wasser.

Erwärmt man hierauf das Hydrat, so nimmt der Druck regelmäfsig bis −1° hin zu und bleibt dann einige Zeit stationär, während welcher das Eis schmilzt. Man beobachtet in diesem Augenblicke keine rasche Druckänderung, was darauf hinweist, dafs der Übergang des festen Zustandes in den flüssigen bei der Gleichgewichtstemperatur keine wahrnehmbare Änderung der Dissociationsspannung bewirkt. (C. r. **99**. 1074—77. [15.*] Dez. 1884.)

S. U. Pickering, *Über die Lösungswärme von Kalium- und Lithiumsulfat.* Diese Mitteilung ist der über das Natriumsulfat (**84**. 963) analog, nur dafs die Kalium- und Lithiumsalze keine isomeren Modifikationen zu bilden scheinen. (Chem. N. **50**. 255. 28. Nov. 1884.)

4. Organische Chemie.

Khan Bahadur Bomanji Sobrabji, *Über einige neue Paraffine.* Die Reaktion, welche der Vf. benutzte, ist die von WURTZ angegebene:

$$2\,C_nH_{2n+1}J + Na_2 = 2\,NaJ + C_nH_{2n} + C_nH_{2n+2}.$$

Er macht Mitteilung über die Darstellung und Eigenschaften der folgenden Körper:

Cetan, $C_{16}H_{34}$, Siedep. 278°, schmilzt bei 18—20°, Dampfdichte nach MEYER bestimmt, 7,9 und 7,85 (ber. 7,84); *Dicetyl*, $C_{32}H_{66}$, krystallisiert in glänzenden Schuppen, schmilzt bei 70°; *Äthylcetyl* und *Diheptyl*, Siedep. 245°. (Chem. N. **50**. 254. 28. [20.] Nov. 1884. London, Chem. Soc.)

G. Chancel, *Über die Bestimmung eines besonderen Falles von Isomerie der Ketone.* Die Ketone bilden zwei Hauptklassen. Die eine derselben umfafst die eigentlichen Ketone deren Prototyp das gewöhnliche Aceton ist. Sie entstehen durch trockne Destillation der Calcium- oder Bariumsalze einer Säure; da sie zweimal dasselbe Alkyl an Carbonyl gebunden enthalten, so schlägt Vf. dafür den Namen *Äquiacetone* oder *Äquiketone* vor. Zu der anderen Klasse gehören die Ketone mit zwei verschiedenen Alkylen, dies sind die *gemischten Ketone*, welche bei verschiedenen Reaktionen entstehen und leicht durch Destillation eines Salzgemenges mit zwei verschiedenen Säuren entstehen.

Alle diese Körper treten besonders in den höheren Gliedern in zahlreichen Isomerien auf. Im allgemeinen läfst sich ihre Konstitution feststellen, indem man die Natur der beiden Säuren bestimmt, welche durch ihre Oxydation entstehen. In der That hat POPOFF gezeigt: 1. dafs ein Äquiaceton bei der Oxydation zwei Säuren giebt, nämlich die, aus der es entstanden ist, und eine andere, welche 1 C weniger enthält; 2. dafs ein gemischtes Aceton sich unter diesen Umständen in der Weise spaltet, dafs es das Carbonyl an das niedrigere Alkyl abtritt. Gleichwohl ist zu bemerken, dafs es isomere Ketone giebt, deren Bestimmung sich dieser Reaktion entzieht, denn unter den Ketonen mit einer unpaaren Zahl von Kohlenstoffatomen befindet sich immer ein gemischtes Keton als Isomeres von einem Äquiketon, welches durch Oxydation dieselben beiden Säuren giebt.

Von der Formel $C_{2n+1}H_{4n+2}O$ existieren ein Äquiketon, $C_nH_{2n+1}—CO—C_nH_{2n+1}$, und ein gemischtes Keton, $C_{n+1}H_{2n+3}—CO—C_{n-1}H_{2n-1}$, welche die beiden Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und $C_{n+1}H_{2n+2}O_2$ geben. Das Butyron z. B., $C_3H_7—CO—C_3H_7$, und das Äthylbutylketon, $C_2H_5—CO—C_4H_9$, geben beide bei der Oxydation Buttersäure und Propion-

säure, und das Propion, $C_2H_5—CO—C_2H_5$, giebt ebenso, wie das Methylpropylketon, $CH_3—CO—C_3H_7$, Essigsäure und Propionsäure.

Die Oxydation kann demnach bei derartigen Ketonen nicht zur Bestimmung ihrer Konstitution dienen. Es giebt aber einen anderen Weg, die Frage der Isomerie mit voller Sicherheit zu entscheiden.

Die früheren Versuche des Vf's. zeigen, daſs man leicht alkylsalpetrige Säuren erhält, wenn man die Ketone mit Salpetersäure behandelt, und daſs bei gemischten Ketonen die Nitrogruppen immer an das höhere Alkyl treten. Das Reaktionsprodukt giebt nach dem Waschen mit Wasser und dem Auflösen in Alkohol sofort bei der Behandlung mit alkoholischem Kali einen reichlichen Niederschlag von Kaliumalkylnitrit. Durch Aufnehmen des Salzes mit einer kleinen Menge mäſsig erwärmten Wassers erhält man dasselbe beim Abkühlen in schönen Krystallen.

Läſst man demnach Salpetersäure auf die oben erwähnten isomeren Ketone von der Formel $C_{2n+1}H_{4n+2}O$ einwirken, so giebt das Äquiketon die alkylsalpetrige Säure:

$$C_nH_{2n}N_2O_4 = C_{n-1}H_{2n-1}—CN_2O_4.H,$$

während das gemischte Keton die Säure:

$$C_{n+1}H_{2n+2}N_2O_4 = C_nH_{2n+1}—CN_2O_4.H$$

giebt.

Die physikalischen Eigenschaften der Alkylnitrite, ihre Löslichkeit, die Bestimmung des Kalis oder des Silbers in den entsprechenden Salzen durch Wechselzersetzung bieten genügende Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage.

Als Beispiel der Anwendung dieser Methode wählt der Vf. die beiden Ketone von der Formel $C_5H_{10}O$, nämlich das Äquiaceton, $C_2H_5—CO—C_2H_5$ (Propion), und das gemischte Keton $CH_3—CO—C_3H_7$ (Methylpropylketon). Beide hat er im Zustande vollkommener Reinheit dargestellt. Das Propion wurde durch trockne Destillation von reinem Calciumpropionat, und das Methylpropylketon durch trockne Destillation eines innigen Gemenges von 1 Mol. Calciumbutyrat und 2 Mol. Calciumacetat erhalten.

Jedes der beiden Produkte wurde in methodischer Weise der fraktionierten Destillation unterworfen, wozu ein Rektifikator von HENNINGER und LE BEL diente. Die Eigenschaften, welche für gewöhnlich zur Charakterisierung der Ketone benutzt werden, sind das spezifische Gewicht und der Siedepunkt. Der Vf. hat beide mit möglichster Genauigkeit bestimmt. Zur Siedepunktsbeobachtung diente ein sehr genaues Thermometer, dessen Skala vollständig in den Dampf tauchte, und dessen Nullpunkt und Siedepunkt vor und nach der Destillation verifiziert wurde:

Siedepunkt des Propions	102,7 bei $H_0 = 760$ mm
Siedepunkt des Methylpropylketons	102,4 bei $H_0 = 762$ mm.

Das spezifische Gewicht wurde in schmelzendem Eis oder in Bädern, welche durch Thermoregulator auf eine konstante Temperatur gebracht waren, bestimmt. Das dazu benutzte Gefäſs war sorgfältig gewogen und das Gewicht der verdrängten Luft, sowie deren Temperatur berücksichtigt. Die erhaltenen Resultate wurden auf Wasser von 4° bezogen:

		Von 0° bis 35°
Spez. Gewicht des Propions	$D_0 = 0{,}8335$	$D_t = D_0 - 0{,}0009731\ t$
Spez. Gewicht des Methylpropylketons	$D_0 = 0{,}8264$	$D_t = D_0 - 0{,}0009651\ t$.

Es wurden ferner die folgenden Reaktionen der Ketone geprüft.

Mit Natriumdisulfit in konzentrierter Lösung entstehen die bekannten Verbindungen: $C_5H_{10}O,NaHSO_3$. Die Verbindung des Methylpropylketons krystallisiert sofort, die des Propions dagegen ist leicht löslich und krystallisiert nur schwierig. Durch Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure werwandeln sich beide Ketone in Essigsäure und Propionsäure, deren Identität durch die Analyse der Silber- und Calciumsalze nachgewiesen wurde.

Keine dieser Eigenschaften oder Reaktionen läſst also einen bestimmten Unterschied zwischen diesen beiden Ketonen erkennen und ist demnach ungenügend zur Unterscheidung derselben.

Ganz anders ist es, wenn man sie mit Salpetersäure behandelt, um sie in die alkylsalpetrige Säure überzuführen. Die Eigenschaften und Zusammensetzung der Alkylnitrite des Kaliums und Silbers, in denen man die Metalle sehr genau als Chloride bestimmen kann, heben in dieser Beziehung jeden Zweifel. Dies wird durch den Versuch bestätigt.

Das Propion giebt äthylsalpetrige Säure, $CH_3—CN_2O_4H$, deren schön gelbes Kaliumsalz im direkten Sonnenlichte rot wird und im Dunkeln seine ursprüngliche Farbe wieder

annimmt. Ein Teil dieses Salzes löst sich in 29,1 Tl. Wasser von 0° und 19,4 Tln. Wasser von 12°. Es enthält 24,68 Kalium (gef. 24,50 und 24,61). Das Silbersalz enthält 47,58 p. c. Silber (gef. 47,50.)

Mit Methylpropylketon erhält man propylsalpetrige Säure, $C_2H_5 - CN_2O_4.H$. Die Farbe des Kaliumsalzes ist im Lichte unveränderlich; 1 Tl. des Salzes löst sich in 33,4 Tln. Wasser von 0° und 23,2 Tln. Wasser von 12°. Es enthält 22,67 Kalium (gef. 22,55 und 22,63); das Silbersalz enthält 44,81 p. c. Silber (gef. 44,65 und 44,72).

Aus diesem Beispiele ersieht man, dass die empfohlene Reaktion für die Entscheidung der Frage nach der Isomerie dieser Ketone zu verwerten ist. (C. r. **99**. 1053—56. [15*] Dez. 1884).

L. Dobbin und **Orme Masson**, *Über die Einwirkung von Halogenen auf die Salze des Trimethylsulfins.* Wenn trocknes Trimethylsulfinjodid mit einer ätherischen Lösung von Jod geschüttelt wird, so entsteht ein schwarzes teeriges Produkt, welches nicht krystallisiert. Durch Einwirkung von Jod auf das Bromid oder Chlorid bilden sich rotschwarze Krystalle, welche an der Luft unbeständig sind und deshalb nicht krystallisiert werden konnten. Läfst man Bromdämpfe auf das Jodid einwirken, so entsteht ein rotes Öl, welches nach kurzem Stehen an der Luft erstarrt. Die Masse wurde mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. In dieser Weise erhielt man orangerote Krystalle von der Formel des Trimethylsulfindibromjodids $(CH_3)_3\,SJBr_2$. Die Krystalle wurden durch Ammoniaklösung in Jodstickstoff umgewandelt. Mit Ammoniakgas entsteht ein Additionsprodukt $(CH_3)_3\,SJBr_2 2NH_3$ und eine amorpher, nicht explosiver hellgrüner Körper, welcher nur in einer Atmosphäre von Ammoniakgas beständig ist. Chlor bildet mit Trimethylsulfinjodid eine Substanz, welche aus heifsem Alkali in kanariengelben Krystallen erhalten wird $(CH_3)_3SJCl_2$. Von dieser wurden das Platin- und Silbersalz dargestellt. Gegen Ammoniak verhalten sie sich wie das oben erwähnte Dibromjodid. Jodmonochlorid bildet mit dem Chlorid: Trimethylsulfindichlorjodid und mit dem Bromid die Verbindung $(CH_3)_3SJBrCl$. Ähnliche Körper entstehen durch die Einwirkung von Brom auf das Bromid und auf das Chlorid, von Chlor auf das Bromid und auf das Chlorid.

Die Vff. haben auch die Einwirkung der Halogene auf das Trimethylsulfinsulfat untersucht. Nach ihren Resultaten schliefsen sie, dafs sich alle Haloidsalze des Trimethylsulfins direkt mit Chlor, Brom, Jod und Chlorjod verbinden. In keinem Falle wurde ein Halogen durch das andere vertreten. Das Produkt einer jeden Reaktion läfst sich durch die Formel $(CH_3)_3SX_3$ ausdrücken, wo X Chlor, Brom oder Jod bedeutet. In diesen Verbindungen tritt der Schwefel sechswertig auf. (Chem. N. **50**. 255. 28. Nov. 1884).

A. Béchamp, *Über die optische Inaktivität der Baumwollcellulose und über das Rotationsvermögen der Schiefsbaumwolle der Photographen.* (C. r. **99**. 1027—30. [8*] Dez. 1884).

L. Barth und **J. Schreder**, *Über die aus Hydrochinon in der Natronschmelze entstehenden Körper.* In einer früheren Arbeit (**83**. 298) haben die Vff. mitgeteilt, dafs beim Verschmelzen von Hydrochinon mit einem Überschusse von Ätznatron neben anderen Produkten auch das dritte bis dahin unbekannte Trioxybenzol entstehe, dem sie, um an seine Provenienz und an die Stellung der Hydroxylgruppen zu erinnern, den Namen *Oxyhydrochinon* gegeben haben. Sie haben die Untersuchung fortgesetzt und zunächst das letztgenannte Produkt in gröfseren Mengen dargestellt. Wenn es ganz rein ist, so ist seine Luftempfindlichkeit nicht gerade bedeutend, doch dunkelt es bei längerem Aufbewahren merklich nach. Schmelzpunkt 140,5° (unkorrig.) Es krystallisiert wasserfrei im monoklinen Systeme. Ein Acetylderivat, $C_6H_3O_3(C_2H_3O)_3$, wurde durch Erhitzen von Oxyhydrochinon mit geschmolzenem essigsauren Natron und Essigsäureanhydrid erhalten. Durch Einwirkung von Brom entsteht Tribromoxychinon, $C_6HBr_3O_3$, und durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte tritt eine bräunlichgrüne oder auch dunkelgrüne Färbung ein, die nach und nach ins Violette überschlägt und beim Erwärmen im Wasserbade prachtvoll dunkelkirschrot wird. Hierbei bildet sich eine Sulfosäure, die indes nicht im reinen Zustande dargestellt werden konnte. Ebensowenig konnte man ein für die Analyse geeignetes Bariumsalz derselben erhalten. Endlich untersuchten die Vff. auch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Oxyhydrochinon, wobei *Oxychinhydron* $C_{12}H_{10}O_6$, erhalten wurde. Aufser dem Oxyhydrochinon wurden bei der Oxydation desselben noch zwei neue Substanzen: Dihydrochinon und ein neues (*δ*)-Hexaoxydiphenyl erhalten.

δ-Hexaoxydiphenyl erscheint in reinem Zustande in fast farblosen blättchenförmigen Krystallen, ähnlich wie Naphtalin aussehend. Es ist im feuchten Zustande ausserordentlich empfindlich gegen Luft und wird rasch blau und endlich fast schwarz. Trocken hält es sich etwas besser, aber auch in gut verschlossenen Gefäfsen färbt es sich nach einiger Zeit blaugrau. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich, leicht in Alkohol und Äther. Versetzt man eine wässerige Lösung mit etwas Eisenchloridlösung, so tritt eine rote

Färbung ein, dann entsteht ein schmutzig blauer undeutlich krystallinischer Niederschlag. Mit Ätzkali versetzt, färbt sich eine Lösung dieses Hexaoxydiphenyls blutrot. Der Schmelzpunkt desselben konnte nicht bestimmt werden, weil gegen 290° Schwärzung und beginnende Verkohlung eintritt. Die Analyse ergab die Formel $C_{12}H_{10}O_6$. Das *s*-Hexaoxydiphenyl ist die zersetzlichste und veränderlichste der Substanzen, die aus Hydrochinon in der Natronschmelze entstehen.

Dihydrochinon, $C_{12}H_{10}O_4$, bildet fast farblose, ziemlich grofse, verwachsene Blättchen, die leider nicht in meſsbarer Form erhalten werden konnten, obwohl das Dihydrochinon eine ausnehmende Tendenz hat, leicht und schnell zu krystallisieren. Es löst sich sehr leicht in Äther und Alkohol, etwas schwieriger in Wasser. Sein Geschmack ist stark und rein süfs. Bei 237° (unkorr.) schmilzt es unter Bräunung. Es krystallisiert ohne Krystallwasser.

Eine wässerige Lösung des Dihydrochinons wird auf Zusatz von etwas Eisenchlorid rot gefärbt und läfst, wenn von letzterem kein Überschufs angewendet wurde, nach kurzer Zeit grünlich blau schimmernde Nadeln des betreffenden Chinhydrons, das Dichinhydron, herausfallen. Dieselben sind in Wasser fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Äther. In Wasser suspendiert und mit Eisenchlorid neuerdings behandelt, verwandeln sie sich in das gleich zu beschreibende Chinon, doch kann dieses auf dem Wege nicht rein erhalten werden. Schweflige Säure entfärbt sie beim Erwärmen sofort vollständig. Der Schmelzpunkt des Dichinhydrons ist nicht bestimmbar, weil frühere Zersetzung eintritt. Es krystallisiert wasserfrei.

Das ebenerwähnte Chinon des Dihydrochinons oder *Dichinon* wird folgendermafsen dargestellt: Zu der siedend heifsen konzentrierten Lösung des Dihydrochinons wird Eisenchlorid im Überschusse zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelrot und wird dann ganz plötzlich lichtgelb. Man kühlt nun rasch ab und alsbald erfüllt sich die Flüssigkeit mit haarfeinen, strohgelben Nadeln. Die Reaktion verläuft fast quantitativ. Nach einiger Zeit werden sie abfiltriert und sehr gut ausgewaschen, bis Waschwässer keine Eisenreaktion mehr zeigen. Der Körper wird so ganz rein erhalten. Weder aus Wasser noch aus Alkohol läfst er sich ohne Zersetzung umkrystallisieren. Sein Schmelzpunkt liegt circa bei 186°—187°, aber er beginnt sich bei dieser Temperatur schon teilweise zu zersetzen. Er ist krystallwasserfrei und zeigt die Zusammensetzung $C_{12}H_6O_4$. Dem Filtrate vom Dihydrochinonblei kann nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff durch Äther noch eine beträchtliche Menge Hydrochinon (die Verff. erhielten über 80 g) entzogen werden, so dafs beiläufig ein Fünftel des zur Reaktion verwendeten Hydrochinons nicht in dieselbe eingetreten war. (Monatsh. f. Chem. **5**. 589—604).

P. Weselsky und **R. Benedikt**, *Über Resorcinfarbstoffe*. Die Vff. haben im Anschlufs an eine frühere Untersuchung über einige farbige Derivate der Resorcinäther (**81**. 463 und 478) das Studium der beiden merkwürdigen, als „WESELSKY'S *Diazoresorcin* und *Diazoresorufin*, bekannten Körper wieder aufgenommen und bereits eine Reihe interessanter Daten gesammelt; es ist jedoch bisher nicht gelungen, die Arbeit vollständig zum Abschlusse zu bringen. Die Mitteilungen, welche HEINRICH BRUNNER und CHARLES KRÄMER vor kurzem über denselben Gegenstand gemacht haben, veranlassen die Vff., die bis heute gefundenen Resultate zu veröffentlichen, wobei sie bemerken, dafs dieselben in den meisten Punkten von den Angaben von BRUNNER und KRÄMER abweichen. Die in der Abhandlung nun folgenden Mitteilungen beziehen sich auf das Diazoresorcin, Diazoresorufin, Acetyldiazoresorufin, Äther des Diazoresorufins, fluorescirendes Resorcinblau und nicht fluorescirendes Blau. (Monatsh. f. Chem. **5**. 605—614. [6. Nov.] 1884.)

Otto Fischer und **Georg Körner**, *Über Chrysanilin*. Das von CHR. RUDOLPH entdeckte Flavanilin, welches so manche chemisch-physikalische Verwandtschaft mit dem Chrysanilin zeigt, ist nach den Untersuchungen von O. FISCHER und CHR. RUDOLPH, sowie von O. FISCHER und E. BESTHORN ein Chinolinfarbstoff, und schien es daher sehr wahrscheinlich, dafs auch das Chrysanilin dieser Klasse von Farbstoffen angehöre. Der eine der Verfasser (O. F.) unternahm es daher im Anschlusse an die Arbeiten über das Flavanilin, zunächst die Oxydation des Chrysanilins zu studieren, da man bekanntlich auf diesem Wege am raschesten dazu gelangt, die Abkömmlinge des Chinolins und Pyridins qualitativ zu erkennen. Wenn nun auch diese Oxydationsversuche resultatlos blieben, so lieferten anloge Versuche mit dem von W. CLAUS entdeckten Chrysophenol, einem später zu beschreibenden einfachen Umwandlungsprodukt des Chrysanilins, positive Resultate, indem die daraus mit Permanganat erzielte Säure bei der Destillation mit Kalk sich unverkennbar als eine Carbonsäure der Pyridinbasen erwies. Es erschien daher den Vff. vor allem wichtig, nochmals das Studium der Diazoverbindung des Chrysanilins aufzunehmen, da man erwarten durfte, dafs die Muttersubstanz dieses Farbstoffes eine Chinolinbasis sei. Es hat sich dies nun vollauf bestätigt, indem es gelang, mittels der Diazoverbindung des Chrysanilins eine krystallisirbare Basis zu erhalten, welche als Phenyl-

acridin erkannt wurde. Der Weg, der zur Erreichung dieses Zieles eingeschlagen wurde, war genau derselbe, auf dem früher EMIL und OTTO FISCHER vom Rosanilin zum Triphenylmethan gelangt sind. Was letzterer Kohlenwasserstoff für das Rosanilin und seine zahlreichen Abkömmlinge bedeutet, das bedeutet das Phenylacridin für die Gruppe der Chrysanilinfarbstoffe, die vielleicht in der Folge sich ebenso mannigfaltig erweisen, als die des Rosanilins. Das einfachste Glied der Gruppe, für welches der Name „Chrysanilin" beibehalten worden ist, war als Diamidophenylacridin erkannt. Eine weitere Bestätigung dieser Ansicht über die Natur des Chrysanilins wurde durch eine neue synthetische Bildungsweise des gelben Farbstoffes erzielt.

Die Basis des Farbstoffes, welcher meist als Nitrat (Phosphin) in den Handel gelangt, wird als ein amorphes, dem frisch gefällten Bleichromate ähnliches Pulver in den Lehrbüchern geschildert. Es gelang den Vff., aus dem Handelsprodukt mit Leichtigkeit krystallisierte Base zu erhalten. Die Analyse des reinen Chrysanilins ergab die Formel $C_{19}H_{15}N_3 + 2H_2O$; die Substanz sintert infolge ihres Krystallwassergehaltes beim Erwärmen auf ca. 150° zusammen, wird später wieder fest und schmilzt nun bei 267—270°. Ob Chrysanilin vollkommen rein ist, läfst sich daran leicht erkennen, dafs eine Probe mit verdünnter Natronlauge gekocht, nicht zusammenballt, im Gegenteil mufs dabei die Base dichter krystallinisch werden, während das unreine Produkt beim Erwärmen mit Natronlauge zusammenbackt. Zur Acetylierung des Chrysanilins ist es nicht nötig, unter Druck auf 140° zu erhitzen, wie R. ANSCHÜTZ angiebt, sondern es genügt einfaches Erwärmen am Rückflufskühler.

Bei der Einwirkung konzentrierter Salzsäure auf Chrysanilin unter Druck bis 160° findet ein glatter Austausch des Amids gegen Hydroxyl statt (nach Versuchen von WILLIAM CLAUS), indem sich Chrysophenol bildet:

$$C_{19}H_{15}N_3 + HCl + H_2O = \underset{\text{Chrysophenol.}}{C_{19}H_{14}N_2O} + NH_4Cl$$

Letzteres krystallisiert mit zwei Molekülen Wasser in gelben Nadeln oder warzenförmigen Massen. Mit Säuren bildet es zwei Reihen von Salzen, die sich schon durch die Farbe voneinander unterscheiden. Essigsäureanhydrid vermag Chrysophenol in eine krystallisierbare Äthylverbindung umzuwandeln, salpetrige Säure wirkt darauf unter Bildung einer gelben Diazoverbindung ein. Bei der Oxydation des Phenols mit Permanganat in alkalischer Lösung erhält man eine krystallisierende Säure, die, mit Kalk destiliert, Phyridin liefert.

E. und O. FISCHER (**78**. 214, 373 u. 564) hatten die Diazoverbindung des Chrysanilins beobachtet; den Vff. gelang, durch Zersetzen der Diazoverbindung mit Alkohol die Muttersubstanz des gelben Farbstoffes zu erhalten, welche sie als *Phenylakridin* erkannten. Die Verbindung bildet prächtige glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 181° und ist identisch mit dem von BERNTHSEN und BENDER aus Benzoesäure und Diphenylamin erhaltenen Phenylacridin (**83**. 184; **84**. 634). Danach ist das Chrysanilin als Diamidophenylakridin zu betrachten.

Vff. besprechen alsdann die Entstehungsweise des Chrysanilins in der Fuchsinschmelze, welche lediglich aus Orthotoluidin und Anilin stattzufinden scheint. Es kann dabei der Prozefs der Chrysanilinbildung in den ersten Phasen der Reaktion analog der Fuchsinbildung verlaufen, indem aus Orthotoluidin und Anilin sich zunächst ein Triamidotriphenylmethan bildet:

$$C_1H_3C_6H_4N_2H_2 + 2C_6H_5NH_2 - H_4 = CH(C_6H_4NH_2)_3.$$

In letzterem würde dann mindestens ein Amid zum Methankohlenstoff in der Orthostellung stehen, und dieser Körper daher durch Oxydation von vier Wasserstoffatomen in Chrysanilin übergehen. Eine andere Möglichkeit wäre auch die, dafs die Bildung des gelben Körpers analog derjenigen des Phenylacridins aus Benzoesäure und Diphenylamin sich vollzieht. In der Fuchsinschmelze kann ganz gut aus Toluidin Amidobenzoesäure und andererseits aus zwei Molekülen Anilin ein Amidophenylamin, $C_6H_5NH - C_6H_4NH_2$, gebildet werden; dann wären aber alle Bedingungen zu einer Synthese des Chrysanilins gegeben.

Ihre Ansichten über die Constitution des Chrysanilins fanden Vff. bestätigt durch die synthetische Bildungsweise des Farbstoffes. Wird Orthonitrobenzaldehyd mit Anilinsalzen und wasserentziehenden Mitteln behandelt, so entsteht nach RENOUF (Ber. Chem. Ges. **16**. 1304) ein Nitrokörper, welcher bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure das dem Paraleukanilin isomere Orthodiparatriamidotriphenylmethan liefert. Diese letztere Substanz vermag durch Oxydation mittels Arsensäure in Chrysanilin überzugehen. (Lieb. Ann. **226**. 175—190. 25. September. München.)

Raphael Meldola, *Über die Konstitution der β-Azoverbindungen.* In einer früheren Mitteilung (**83**. 325) hat der Vf. gezeigt, dafs die Azoverbindungen, welche durch Einwirkung von p- und m-Diazonitranilin auf β-Naphtylamin entstehen, durch Einwirkung von salpetriger Säure kein Nitrosoderivat geben, und deshalb nahm er an, dafs diese Körper Azimidoverbindungen von der Formel $C_{10}H_6<^{NH}_{NH}>N.C_6H_4.NO_2$ und nicht o-Azokörper von der Formel $C_{10}H_6<^{NH_2}_{N_2-C_6H_4.NO_2}$ seien.

Er hat diesen Gegenstand weiter verfolgt, um die Richtigkeit der angenommenen Formel zu erforschen. Der entscheidende Versuch ist die Darstellung eines Alkylderivates mit darauffolgender Reduktion. Durch Methylieren oder Acetylieren würde man in Übereinstimmung mit der alten Formel ein Dimethyl-, resp. Acetylderivat:

$$C_{10}H_6<^{N(CH_3)_2}_{N_2.C_6H_4.NO_2} \quad \text{oder} \quad C_{10}H_6<^{NH.C_2H_3O}_{N_2.C_6H_4.NO_2}$$

erhalten, während ein Azimidokörper ein Diacetyl- oder ein Dimethylderivat von der Formel:

$$C_{10}H_6<^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}>N.C_6H_4.NO_2 \quad \text{oder} \quad C_{10}H_6<^{N(C_2H_3O)}_{N(C_2H_3O)}>N.C_6H_4.NO_2$$

geben müfste. Die Reduktionsprodukte dieser Körper würden:

$$\underbrace{C_{10}H_6<^{N(CH_3)_2}_{NH_2}, \; C_{10}H_6<^{NH(C_2H_3O)}_{NH_2}}_{\text{alte Formel}} \qquad \underbrace{C_{10}H_6<^{NH(CH_3)}_{NH(CH_3)}, \; C_{10}H_6<^{NH(C_2H_3O)}_{NH(C_2H_3O)}}_{\text{neue Formel}}$$

und p- oder m-Phenylendiamin sein.

Die Bildung eines Diacetylderivates würde demnach zu Gunsten der neuen Formel sprechen, und noch mehr würde die Richtigkeit derselben unterstützt werden, wenn das Reduktionsdrodukt des Diacetylderivates durch Einwirkung von salpetriger Säure eine Dinitrosoverbindung von der Formel $C_{10}H_6(N:C_2H_3O.NO)_2$ gäbe, obwohl es zweifelhaft ist, ob ein solcher Körper nicht zu unbeständig sein würde, um isoliert werden zu können. Das Dinitrosoderivat des Reduktionsprodukts des Dimethylderivats (neue Formel) $C_{10}H_6(N.CH_3.NO)_2$ mag beständiger sein. Dimethyldiamidonaphtalin von der Formel $C_{10}H_6<^{N(CH_3)_2}_{NH_2}$ würde möglicherweise durch Einwirkung von salpetriger Säure diazotiert werden.

Die Versuche des Vf. sind noch zu unvollständig, um ein definitives Urteil über eine dieser Formeln zu ermöglichen, und er teilt diese spekulativen Betrachtungen nur in Rücksicht auf die neulich erschienene Arbeit von Rob. Henriques (Ber. Chem. Ges. **17**. 2668) mit. Der Letztgenannte hat die interessante Entdeckung gemacht, dafs das Äthyl-β-naphtylnitrosamin auf Anilin, Toluidin etc., im Sinne der Gleichung:

$$C_{10}H_7N<^{C_2H_5}_{NO} + C_6H_5NH_2 = C_{10}H_7N<^{C_2H_5}_{N=N.C_6H_5} + H_2O$$

einwirkt. Der Diazoamidokörper wird sofort in das isomere Benzolazoäthylnaphtylamin, $C_{10}H_6<^{NH.C_2H_5}_{N=N.C_6H_5}$ umgewandelt.

In Erörterung der Gründe, weshalb nur β-Naphtylaminderivate diese Reaktion geben und nicht Diphenylnitrosamin, gelangt Henriques zu der Annahme, dafs die hypothetische Diazoamidoverbindung deshalb so leicht in die isomere Verbindung übergeht, weil die Substitution in benachbarten (Ortho-) Stellungen stattfindet.

Eine andere Erklärung bietet die von dem Vf. aufgestellte obige Formel dar, und Henriques beabsichtigt, zur Prüfung derselben das Einwirkungsprodukt des Äthyl-β-naphtylnitrosamins zu äthylieren und reduzieren. Nach der alten Formel müfste eine Base von der Formel $C_{10}H_6<^{N(C_2H_5)_2}_{NH_2}$ und nach der neuen Formel $C_{10}H_6(NH.C_2H_5)_2$ entstehen. Hierdurch würde eine Kollision beider Untersuchungen eintreten. Der Vf. will durch die vorliegende Mitteilung, ohne Henriques an der Fortsetzung seiner weiteren Arbeiten zu verhindern, nur seine Intention bekräftigen, seine Versuche ebenfalls fortzusetzen, auch hofft er, bald die Resultate derselben mitteilen zu können. Er beabsichtigt, auch die in einer früheren Arbeit (Journ. Chem. Soc. 1883; Transact. 433) beschriebenen Diazobasen von der allgemeinen Formel $NH_2.R'' - N=N - R''.NH_2$ in die Untersuchung herein zu ziehen. Für diese Basen, welche isomer mit den Chrysoidinen sind, schlägt er den Namen

Flavoidine vor. (Chem. News **50**. 267—268. 5. Dez. [27. Nov.] 1884. Atlas Works, Hackney Wick.)

F. R. Japp und **N. H. J. Miller**, *Über die Additions- und Kondensationsprodukte von Diketonen mit Ketonen.* In einer früheren Mitteilung wurde gezeigt, dafs Phenanthrenchinon, Aceton und Ammoniak nach der Gleichung:

$$C_{14}H_8O_2 + C_3H_6O + NH_3 = C_{17}H_{15}NO_2 + OH_2$$

aufeinander einwirken, und dafs die daraus entstehende Verbindung, das Acetonphenanthrenchinonimid, wenn es mit wässrigen Säuren behandelt wird, Wasser aufnimmt und Ammoniak abspaltet, wodurch ein Körper von der Formel $C_{17}H_{14}O_3$ entsteht; diesen nennen die Vff. *Acetonphenanthrenchinon*. Eine genaue Untersuchung dieses Körpers hat die Vff. veranlafst, die zuerst gegebene Formel zu verlassen und dafür die Konstitutionsformel: $\begin{matrix} C_6H_4 - C(OH) - CH_2-CO-CH_3 \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_4 - CO \end{matrix}$ anzunehmen. Was das obenerwähnte Imid betrifft, so nehmen die Vff. an, dafs die Imidogruppe mit dem Phenanthrenchinonreste und nicht mit dem Acetonrest verbunden ist, weil beim Einwirken von Kali auf eine Mischung von Phenanthrenchinon und Aceton beide Carbonylgruppen an der Reaktion teilnehmen und ein Additionsprodukt von 1 Mol. Phenanthrenchinon und 2 Mol. Aceton erhalten wird. (*Diacetonphenanthrenchinon*). Unter anderen Bedingungen bildet sich ein Additionsprodukt von 2 Mol. Phenanthrenchinon mit 1 Mol. Aceton. Die Vff. beschreiben ferner die Kondensationsprodukte, welche aus den obigen Additionsprodukten durch Entziehung der Elemente des Wassers entstehen. Sie haben die Anwendung dieser Reaktionen auf die Einwirkung von Kali auf Mischungen von Benzil mit Aceton und mit Acetophenon ausgedehnt und dabei die Verbindungen *Acetonbenzil* und *Acetophenonbenzil* erhalten. Der Körper, welcher aus Acetonbenzil durch Entziehung von Wasser entsteht, besitzt ein hohes theoretisches Interesse, weil die Hydroxylgruppe zugleich mit einem Wasserstoffatom der Methylgruppe abgespalten zu werden scheint und hierdurch eine geschlossene Kette entsteht, während beim Acetophenonbenzil die Hydroxylgruppe zugleich mit einem Wasserstoffatom der benachbarten Methylgruppe austritt, wodurch dann eine ungesättigte Verbindung entsteht.

Die Vff. beschreiben weiter die Einwirkung von Kalilösung in verschiedenen Konzentrationsgraden auf Gemenge von Phenanthrenchinon und Aceton; die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diacetophenanthrenchinon, welche zur Entstehung von Dehydrodiacetophenanthrenchinon $C_{20}H_{16}O_3$ führt; die Einwirkung von naszierenden Wasserstoff auf Acetonphenanthrenchinon; die Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf Monacetophenanthrenchinon, und von starker Kalilauge auf eine Lösung von Acetophenanthrenchinon in Aceton. Die Vff. fanden, dafs die Einwirkung von Dimethylamin auf Acetophenanthrenchinon ebenso verläuft, wie die von Kalilauge. Sie machen dann detaillierte Mitteilungen über die Einwirkung von Kali auf Gemenge von Benzil und Aceton; es wurden drei verschiedene Produkte erhalten je nach den Bedingungen des Versuchs. Durch Einwirkung kleiner Mengen von Kali auf in überschüssigem Aceton gelöstes Benzil wird Acetonbenzil $C_{17}H_{16}O_3$ gebildet. Wird überschüssiges Kali angewendet, so entsteht das Kondensationsprodukt Dehydracetonbenzil $C_{17}H_{14}O_2$; durch Einwirkung kleiner Mengen von Kali auf Aceton gemischt mit überschüfsigem Benzil bildet sich ein Kondensationsprodukt Dehydracetondibenzil $C_{31}H_{24}O_4$. Alle diese Reaktionen werden mit ihren Einzelheiten beschrieben, ebenso die Einwirkung von Wärme, von Oxydationsmitteln, von Ammoniak und Hydroxylamin auf Acetonbenzil. Ferner wurden die entsprechenden Reaktionen auf die beiden anderen Produkte studiert. Durch Einwirkung von Kali in der Kälte auf eine Mischung von Benzil und Acetophenon entstehen *Dehydracetophenonbenzil*, $C_{22}H_{16}O_2$, und *Acetophenonbenzil*, $C_{22}H_{18}O_3$. Durch Einwirkung von Brom auf das erstere bildet sich ein Tetrabromin, $C_{22}H_{16}O_2Br_4$. (Chem. N. **50**. 254—255. 28. [20.] Nov. 1884. London Chem. Soc.)

Oechsner de Koninck, *Beiträge zur Kenntnis des Brucins.* Vor einigen Jahren (**82**. 169.) hat der Vf. eine neue Base beschrieben, welche bei der Einwirkung von Kali auf Cinchonin entsteht. Diese besitzt die Zusammensetzung eines Tetrahydrochinolins $C_9H_{11}N$, und ist als mit derjenigen isomer bezeichnet, welche durch direkte Hydrogenation des Chinolins entsteht. Nach langem Suchen hat er in den Ölen des Brucins (quinoléine lourde, dargestellt durch Einwirkung von überschüssigem kaustischen Kali auf Brucin) diese Base wieder gefunden; sie ist darin in kleinerer Menge enthalten, als in den Ölen des Cinchonins. Um sie zu isolieren, bedurfte es eines langwierigen Fraktionierens.

Das Tetrahydrochinolin vom Brucin bildet in reinem Zustand eine ölige farblose, klare, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche sich im Licht wenig färbt. Sein Geruch erinnert zugleich an den der Base aus Chinolin und des Indols. Es ist hygroskopisch,

löst sich kaum in Wasser, aber sehr leicht in Äther, Alkohol und Säuren; das spezifische Gewicht steht dem der Base aus Chinolin (1,10) nahe; es siedet bei 215°; Dampfdichte nach der Methode von MEYER bestimmt 4,75 und 4,66 (ber. 4,60).

Das Chlorhydrat $C_9H_{11}N.HCl$, ist ein weifses, hygroskopisches, in feinen glänzenden Nadeln krystallisierendes Salz, das Chloroplatinat $(C_9H_{11}N.HCl)_2 + PtCl_4$, bildet ein orangerotes Krystallpulver, ist wenig beständig und wandelt sich rasch in ein modifiziertes Salz um oder wird vollständig zersetzt. Das Chloraurat konnte nicht dargestellt werden. Die freie Base, sowie ihre stark saure Lösung in Salzsäure reduziert Goldchlorid, Eisenchlorid und Zinnchlorid augenblicklich. Hiernach steht das Tetrahydrochinolin den Dihydrüren der Pyridinreihe nahe, welche ebenfalls kräftig reduzieren, deren Platinsalze unter den schwächsten Einflüssen modifiziert werden, und deren Goldsalze sich alsbald zersetzen.

Es scheint nach diesem Verhalten eine Gradation in der Stabilität des Wasserstoffs zu bestehen, welcher sich, natürlich oder künstlich, mit den Alkaloiden der Pyridinreihe und Chinolinreihe fixiert. Dies ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

Die *Dihydrüre der Pyridinreihe* wirken stark reduzierend und sind sehr unbeständig.

Die *Tetrahydrüre der Chinolinreihe* besitzen dieselben Eigenschaften aber in weniger hohem Grade.

Die *Hexahydrüre der Pyridinreihe*, welche teils flüchtige Alkaloide (Piperidin, Cicutin, Nikotin) teils deren direkte[1] Isomere bilden, reduzieren nicht, besitzen eine weit gröfsere Beständigkeit, enthalten aber eine gewisse Zahl von Wasserstoffatomen, welche sich leichter vom Molekül trennen lassen. Zur Stütze dieser Ansicht erinnert der Vf. an die Untersuchungen von ETARD, welcher gezeigt hat, dafs das Nikotin, bei der relativ niedrigen Temperatur von 240° durch Quecksilberoxyd unter Bildung von Wasser teilweise zersetzt wird. Einige Versuche mit Pyridinalkaloiden und Quecksilberoxyd haben den Vf. zu negativen Resultaten geführt. Man mufs deshalb annehmen, dafs in dem Nikotin (Dipyridylhexahydrür) der additionelle Wasserstoff zuerst angegriffen wird.

Aus dem Vorkommen der hier beschriebenen Base in den Ölen des Brucins schliefst der Vf., dafs auch das Brucin wie das Cinchonin in seinem Molekül ein Chinolintetrahydrür enthält. Dies ist eine neue Bestätigung der Hypothese von WISCHNEGRADSKY, dafs die Pyridin- und Chinolinbasen im Zustande von Hydrüren in den fixen Alkaloiden enthalten sind. Wenn man keine Pyridindihydrüre unter gleichen Umständen hat nachweisen können, so rührt dies jedenfalls daher, dafs sie in dem Mafs wie sie sich bilden, unter dem oxydierenden Einflusse des Kali zersetzt werden. Die sehr geringe Menge des Tetrahydrochinolins, welche in den Ölen des Cinchonins und Brucins aufgefunden wurde, ist jedenfalls nur ein Rest, welcher der Oxydation entgangen ist. (C. r. **99**. 1077—79 [15*] Dez. 1884).

E. Schulze, J. Barbieri und **E. Bosshard**, *Untersuchungen über die Amidosäuren, welche bei der Zersetzung der Eiweifsstoffe durch Salzsäure und durch Barytwasser entstehen* Diese Säuren sind schon von verschiedenen Forschern untersucht worden. HLASIWETZ und HABERMANN zersetzten die Eiweifssubstanzen durch Erhitzen mit Salzsäure und Zinnchlorür; sie zeigten, dafs Asparaginsäure, Glutaminsäure, Leucin und Tyrosin die wesentlichsten Bestandteile des dabei erhaltenen Amidosäurengemenges sind. Die daraus abgeleitete Schlufsfolgerung, dafs nur diese vier Amidosäuren bei jener Zersetzung entstehen, konnte freilich insofern nicht als eine ganz sichere hingestellt werden, als es möglich ist, dafs bei der durch wiederholtes Umkrystallisieren bewirkten Reinigung jener Produkte andere nur in geringer Menge vorhandene Amidosäuren in die Mutterlaugen übergingen und sich so der Beobachtung entzogen. SCHÜTZENBERGER zerlegte die Eiweifsstoffe durch mehrtägiges Erhitzen mit Barytwasser in einem luftdicht verschlossenen Gefäfs. Dabei erhält man nach seinen Augaben aufser Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin und Leucin auch noch Homologe des letzteren (Amidobuttersäure, Amidovaleriansäure u. s. w.) sowie Körper, welche sich von den Leucinen in der Zusammensetzung dadurch unterscheiden, dafs sie wasserstoffärmer sind. SCHÜTZENBERGER bezeichnet diese letzteren Substanzen als *Leuceïne* und hält es für wahrscheinlich, dafs sie Amidosäuren der Akrylsäurereihe seien. In geringer Menge endlich traten noch zwei von SCHÜTZENBERGER als Glutiminsäure und Tyroleucin bezeichnete Körper unter den Produkten der Zersetzung auf.

---

[1] Der Vf. nennt direkte Isomere diejenigen, welche sich durch direkte Addition von Wasserstoff zu Pyridinalkaloiden bilden, z. B. das Hexahydrür des β-Collidins. Das p-Coniin, welches bei der Einwirkung von Ammoniak auf Butyraldehyd entsteht, gehört einer anderen Reihe von Isomeren an.

Eine Wiederholung dieser Untersuchungen erschien den Vff. erwünscht, nachdem von SCHULZE und BARBIERI (**83**. 551) nachgewiesen worden war, daſs in Lupinenkeimlingen eine Phenylamidopropionsäure enthalten ist, welche höchst wahrscheinlich während der Keimung durch Zerfall von Eiweiſsstoffen entsteht. Es galt deshalb, zu untersuchen, ob bei der Zersetzung der letzteren durch Säuren oder durch Barytwasser dieselbe Säure gebildet wird, aber von den früheren Forschern vielleicht übersehen worden ist.

Dieser Nachweis ist gelungen, indem die Vff. sowohl die Eiweiſssubstanz der Kürbissamen (Kürbisglobulin) als auch das aus den Lupinen dargestellte Conglutin (RITTHAUSEN), sowohl durch Salzsäure als auch durch Barytwasser zersetzten.

Vergleicht man die Ergebnisse dieser Arbeit mit den Resultaten, welche RITTHAUSEN, sowie HLASIWETZ und HABERMANN bei der Zersetzung von Eiweiſssubstanzen durch Mineralsäuren, (verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure) erhielten, so zeigt sich in einem Punkte eine Differenz: Während die genannten Forscher aus dem bei der Zersetzung erhaltenen Stoffgemenge keine anderen Amidosäuren zu isolieren vermochten als *Asparaginsäure, Glutaminsäure, Leucin* und *Tyrosin*, haben die Vff. neben letzteren, wie erwähnt, auch noch *Phenylamidopropionsäure* erhalten, (welche allerdings bis jetzt nur unter den Zersetzungsprodukten des Kürbisglobulins mit völliger Sicherheit nachgewiesen worden ist). Diese Differenz ist jedoch nicht schwer zu erklären. Wenn man das Rohleucin, in welchem Phenylamidopropionsäure als Gemengteil enthalten ist, oft genug umkrystallisiert, so wird die letztere, deren Quantität nur gering ist, wohl in allen Fällen vollständig in die Mutterlangen übergehen — es erklärt sich daher leicht, daſs sie früher der Beobachtung entgangen ist. Auch den Vff. würde die Auffindung dieses Körpers unter den Zersetzungsprodukten der Eiweiſsstoffe kaum gelungen sein, wenn sie denselben nicht zuvor aus Keimpflanzen gewonnen und infolge davon seine Eigenschaften gekannt hätten.

Eine ähnliche Differenz scheint zwischen den Ergebnissen dieser Untersuchungen und der SCHÜTZENBERGER'schen Arbeiten zu bestehen. Die Vff. haben nachgewiesen, daſs unter den bei der Zersetzung des Conglutins durch Barytwasser entstehenden Produkten eine Amidosäure sich findet, welche in ihrer Zusammensetzung vom Leucin und dessen Homologen weit abweicht und mehr Kohlenstoff enthält, als das Tyrosin; daſs diese Amidosäure Phenylamidopropinsäure ist, wurde zwar mit völliger Sicherheit festgestellt, es darf aber auf Grund der von den Vff. gemachten Beobachtungen doch wohl für sehr wahrscheinlich erklärt werden. Unter den Stoffen, welche SCHÜTZENBERGER als Produkte der Eiweiſszersetzung namhaft macht, findet sich keiner, welcher seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach mit Phenylamidopropinsäure übereinstimmt.

Es ist indessen nicht unwahrscheinlich, daſs eine Substanz, welche SCHÜTZENBERGER unter Händen hatte, Phenylamidopropinsäure einschloſs. Unter den Zersetzungsprodukten des Albumins fand der genannte Forscher einen Körper auf, welchem er den Namen *Tyroleucin* und die Formel $C_7H_{11}NO_2$ oder $C_{14}H_{22}N_2O_4$ gegeben hat. Dieser Körper liefert, allem Anschein nach, bei der trockenen Destillation die gleichen Zersetzungsproduckte wie Phenylamidopropionsäure, neben denselben aber auch noch Amidovaleriansäure. SCHÜTZENBERGER hat nun die Vermutung ausgesprochen, daſs sein Tyroleucin eine Verbindung von Amidovaleriansäure mit einem nach der Formel $C_9H_{11}NO_2$ zusammengesetzter Körper sei. Daſs diese Vermutung richtig, und daſs der zuletzt genannte Körper Phenylamidopropinsäure ist, dürfte wohl nicht unwahrscheinlich sein.

Daſs auch die SCHÜTZENBERGER'schen Leuceïne möglicherweise Phenylamidopropionsäure einschlieſsen, hat der Verfasser schon in einer früheren Abhandlung ausgesprochen. Tageblatt der 55. Naturforscherversammlung, 1882. 168. In seiner ersten Mitteilung über das Tyroleucin (**77**. 181) giebt SCHÜTZENBERGER an, daſs man das Leuceïn $C_6H_{11}NO_2$ als eine Verbindung von Tyroleucin mit Amidovaleriansäure ansehen könne ($C_{14}H_{22}N_2O_4 + 2C_5H_{11}NO_2 = 4C_6H_{11}NO_2$); denn es verhalte sich beim Erhitzen ähnlich dem Tyroleucin, nur liefere es bei der Zersetzung mehr Amidovaleriansäure. Wenn nun Tyroleucin aus Amidovaleriansäure und Phenylamidopropinsäure besteht, so würde gemäſs obiger Annahme auch das Leucin $C_6H_{11}NO_2$ diese Bestandteile enthalten. Es würden in der That 3 Mol. Amidovaleriansäure und 1 Mol. Phenylamidopropionsäure ein Gemenge geben, welches die Elementarzusammensetzung eines SCHÜTZENBERGER'schen Leuceïns besitzt ($3C^5H^{11}NO^2 + C^9H^{11}NO^2 = 4C^6H^{11}NO^2$). Es ist übrigens darauf aufmerksam zu machen, daſs die von SCHÜTZENBERGER für die Zusammensetzung der Leuceïne gefundenen Zahlen zum Teil ziemlich stark von denjenigen abweichen, welche den von ihm gewählten Formeln entsprechen.

Vergleicht man die Resultate, welche die Vff. bei der Spaltung des Conglutins durch Salzsäure erhielten, mit den bei der Spaltung des gleichen Eiweiſsstoffes durch Barytwasser von ihnen erhaltenen, so zeigt sich eine bemerkenswerte Differenz: Im ersteren

Falle enstanden optisch wirksame, im zweiten Falle optisch inaktive Amidosäuren. Auch in Bezug auf den Grad der Löslichkeit im Wasser zeigten sich Differenzen zwischen den gleichnamigen Produkten.

Aus dem bei der Zersetzung des Conglutins durch Barytwasser erhaltenen Stoffgemenge vermochten die Vff. Asparaginsäure nicht zu gewinnen, während letztere bei der Zersetzung der Eiweifssubstanzen durch Säuren stets erhalten worden ist und sich nach SCHÜTZENBERGER auch unter den Produkten vorfindet, welche bei der Spaltung des Albumins durch Barytwasser entstehen. Diesem Umstande können die Vff. bis auf weiteres kein grofses Gewicht beilegen; denn es ist möglich, dafs sie bei Anwendung eines anderen Abscheidungsverfahrens die fragliche Amidosäure hätten nachweisen können. SCHÜTZENBERGER hat die Asparaginsäure neben der Glutaminsäure in dem durch salpetersaures Quecksilberoxd hervorgebrachten Niederschlag vorgefunden. Es ist nicht unmöglich, dafs beim Erhitzen mit Barytwasser unter Druck ein Teil der Asparaginsäure zersetzt wird. Andere Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der bei Einwirkung von Salzsäure einerseits und von Barytwasser andererseits entstehenden Amidosäurengemenge haben die Vff. nicht zu konstatieren vermocht; doch möchten sie nicht behaupten, dafs es ihnen gelungen sei, alle Bestandteile dieser Gemenge aufzufinden.

Wäre es möglich, die Quantitäten der einzelnen, bei der Zersetzung der Eiweifssubstanzen resultierenden Produkte einigermafsen genau zu bestimmen, so würde es von Wichtigkeit sein, in dieser Hinsicht die Spaltung eines Eiweifsstoffs durch Salzsäure mit derjenigen durch Barytwasser zu vergleichen. Leider haften den für die Trennung der verschiedenen Amidosäuren verwendbaren Methoden so bedeutende Mängel an, dafs die Quantitätsangaben nur sehr beschränkten Wert beanspruchen können. Trotzdem ist es vielleicht von einigem Interesse, dafs die Quantitäten von *Tyrosin* und von *Rohleucin*, welche die Vff. bei der Spaltung des Conglutins durch Salzsäure und durch Barytwasser erhielten, nicht weit von einander abwichen und dafs in beiden Fällen *Glutaminsäure* in sehr beträchtlicher Menge sich gebildet hatte. (Zeitschr. f. physiol. Chem. **9**. 63—126. Nov. 1884.)

H. Senier, *Crotonöl.* Das Öl giebt mit Alkohol von 0,794—0,8 spez. Gewicht eine klare Mischung; bei gröfserer Verdünnung scheidet sich ein Teil des Öles aus; dieser nicht mehr in Alkohol lösliche Teil hat vorzugsweise die blasenziehenden Eigenschaften, während der übrige, noch in allen Verhältnissen mischbare Teil die purgierenden Eigenschaften besitzt. Der blasenziehende Anteil ist braun und enthält bei 15,5° C. Krystallnadeln, hat den Geruch von Crotonöl, dessen anhaltend brennenden Geschmack, eine saure Reaktion und ein spez. Gewicht von 0,987. Verseifung der freien Fettsäuren des Öles durch Natriumdicarbonat ergab nach Zersetzung der Seife reine Palmitinsäure; den übrigen, noch vorhandenen Fettsäuren kommen die blasenziehenden Eigenschaften zu und Vf. teilt sie in vier Gruppen: 1. Solche, deren Ammonsalze in Alkohol nicht löslich sind, 2. solche, welche nach Entfernung der ersten Gruppe aus der alkoholischen Lösung durch Magnesiumacetat ausgefällt werden, 3. solche, welche bei Abwesenheit der vorigen Gruppen in alkoholischer Lösung als unlösliche Bariumsalze gefällt werden, 4. solche, deren Bariumsalze in Alkohol unlöslich sind. Der Gehalt des Öles an fetten Säuren war bei Gruppe 1 15, bei Gruppe 2 20, bei Gruppe 3 40, bei Gruppe 4 25 p. c. Nur die der letzten Gruppe waren in hohem Grade blasenziehend. (Lond. Pharm. Journ. 1883. 446; Ztschr. d. Allgem. Öster. Apoth.-Ver. 1884. 72—73 und Bot. Centralbl. **20**. 341—42.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

L. Brieger, *Über die Spaltungsprodukte der Bacterien.* Der Vf. hat seine früheren Untersuchungen (**84**. 456) fortgesetzt, indem er durch Reinkulturen aus Fäces abermals verschiedene Bakterienarten isolirte, welche ganz spezifische Wirkungen entfalten. In seiner ersten Mitteilung wurden Bakterienarten beschrieben, welche Kohlehydrate stets in der gleichen Richtung zerlegen. Zunächst hatte er einen *Coccus* geschildert, der sowohl aus Trauben-, als auch aus Rohrzuckerlösung stets Äthylalkohol abspaltet. Dieser Coccus ist aber nicht, wie man etwa glauben könnte, hinsichtlich seines Nährmediums nur auf Kohlehydrate angewiesen. Er gedeiht auch auf Eiweifsstoffen, wie gekochtem Hühnereiweifs, Serumeiweifs, Fibrin, doch ist dieser Coccus nicht im Stande, diese Eiweifsarten, selbst nach monatelangem Wachstum, weder bei Bruttemperatur noch bei Stubenwärme zu verflüssigen oder eine irgendwie nachweisbare chemische Alteration der eiweifshaltigen Nährsubstrate hervorzurufen. Auch der von ihm geschilderte *Bacillus*, welcher in eigentümlich typischer Anordnung in unregelmäfsig konzentrisch gruppierter Ringform auf KOCH'scher Fleischwasserpeptongelatine wächst und, Meerschweinchen injiziert, die Tiere in kürzester Zeit ausnahmslos tötet, vermag nicht aus den komplexen Eiweifsstoffen einfach zusammengesetzte Körper abzuspalten, obwohl sich Eiweifs für diesen Bacillus als

ein sehr gutes Nährmedium erweist. Eigentümlich ist es, dafs Kulturen dieses auf KOCH'scher Nährgelatine gezüchteten Bacillus nach längerem Stehen in ihren zentralen Partien eine gelbweifse Beschaffenheit annehmen, die von Inkrustationen mit Salzen herrührt und die eigentümliche konzentrische Gruppierung des Bacillus noch sehr wohl erkennen läfst. Dieser Bacillus übt stets, gleichgültig ob bei höheren (40°) oder niederen (10°) Temperaturen, ob er auf Kohlehydraten oder Eiweifsstoffen kultiviert wird, Meerschweinchen injiziert, eine deletäre Wirkung aus, während, wie schon früher angegeben, Mäuse und Kaninchen meistenteils refraktär dagegen sind. Die aus sterilisierten Traubenzuckerlösungen bei Temperaturen von 36—38° C. durch diesen Bacillus abgespaltenen Säuren sind, wie schon in Vf's. erster Mitteilung nachgewiesen wurde, vorzugsweise *Propionsäure*. Vf. hat jetzt noch wiederholt Traubenzuckerlösungen mit diesem Bacillus beschickt und dadurch bestätigt, dafs aus Traubenzuckerlösung vorzugsweise Propionsäure gebildet wird, der minimale Mengen Essigsäure beigemischt sind.

Andere *Bacterienarten*, welche Vf. noch aus menschlichen Fäces isoliert hat, sind vorläufig noch nicht in genügender Weise auf ihre chemische Energie geprüft worden. Es schien für jetzt wichtiger, die chemische Wirksamkeit von *pathogenen Bacterien* weiter zu erforschen. Wie er in seiner ersten Mitteilung nachwies, gedeiht der von FRIEDLÄNDER als Erreger der croupösen Pneumonie angesprochene Coccus ganz vorzüglich auf Trauben- und Rohrzuckerlösungen, die mit frisch gefälltem Kalk und geringen Mengen stickstoffhaltiger Substanzen (Fibrin) und Nährsalze (Chlornatrium, phosphorsaures Kali, schwefelsaures Magnesium) versetzt sind. Am zweckentsprechendsten erwiesen sich 5 proz. Traubenzuckerlösungen, die auf $^1/_2$ l Flüssigkeit 3 bis 3 ccm nach KOCH'scher Vorschrift angefertigte Fleischwasserpeptongelatine gelöst enthalten. Mit $^3/_4$ l derartig zubereiteter Mischung wurden sechs bei 150° sterilisierte Kolben gefüllt, vier Tage lang je $^1/_2$ Stunde lang gekocht und dann beim Erkalten eine Suspension von kohlensaurem Kalk, die vorher ca. eine Stunde lang über freiem Feuer in einem sterilisierten Gefäfse gekocht hatte, heifs hinzugegossen. Erst nach völligem Erkalten dieses Gemisches wurde mittels geglühter Platinnadel eine minimale Menge von Pneumoniecoccen, die einer möglichst frischen Kultur entnommen worden waren, hineingebracht. Diese Kulturen, im Brutofen bei 36—38° C. stehen gelassen, trübten sich bald, ohne dafs aber wieder die früher geschilderten Erscheinungen der Dunkelfärbung mit der rapiden Gasentwickelung zur Beobachtung kamen. Es entstiegen innerhalb acht Stunden schon langsam Gasblasen aus dem auf dem Boden des Kolbens befindlichen kohlensauren Kalk. Nach zwölfstündigem Stehen wurde die Gasentwicklung reichlicher, und die Kulturen verfärbten sich mehr und mehr schmutziggelb und wurden dabei völlig undurchsichtig. Diese Gasentwickelung dauerte bei zwei Kolben, welche während zwei Monate im Brutofen bei 36—38° C. gehalten wurden, ununterbrochen an, ohne dafs aber eine Änderung in dem schmutziggelben Aussehen der Kultur je zu konstatieren war. Nur der am Grunde des Gefäfses gelagerte kohlensaure Kalk nahm allmählich ab. Bei Temperaturen über 40° C. hörte die Gasentwickelung bald auf, um aber bei niederen Temperaturen bald wieder aufzutreten. Injektionen, die mit diesen Kulturen zu verschiedenen Zwecken, selbst nach zwei Monate langem Stehen in die Brust von Meerschweinchen oder Mäusen gebracht wurden, erzeugten bei allen Mäusen Pleuritiden, verbunden hie und da mit lobulärer Pneumonie, nie aber mit lobärer Pneumonie. Die Meerschweinchen zeigten sich viel resistenter, indem nur eine sehr geringe Zahl nach der Injektion an Pleuritis zu Grunde ging. Die in den Exsudaten von Meerschweinchen und Mäusen gefundenen Coccen und kleinsten Stäbchen präsentierten sich stets in ihrer charakteristischen Kapsel. Wurden nun die mit Pneumoniecoccen infizierten Traubenzuckerkulturen mit verdünnter Schwefelsäure destilliert, so gingen in die Vorlage hauptsächlich *Essigsäure* neben *Ameisensäure* und Äthylalkohol über.

Diese Energie, Essigsäure abzuspalten, hält auch der Pneumoniecoccus bei, wenn er auf Kreatinlösung gebracht wird, indem er aus derselben zwar langsam aber stetig nur Essigsäure, allerdings nur in geringen Quantitäten, abspaltet. Dieser Coccus vermehrt sich auch auf Pepton- und Eiweifssubstanzen, ohne aber nachweisbare chemische Produkte zu liefern.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dafs dem FRIEDLÄNDER'schen Pneumoniecoccus nur eine ganz geringe chemische Umsetzungskraft innewohnt, und kann somit dieses Moment für seine Wirksamkeit im tierischen Organismus nicht weiter in Frage kommen. Es müssen hier noch andere Faktoren in Betracht gezogen werden, welche die Fähigkeit dieses Coccus, Entzündungen zu erregen, erklären. Neben der rein mechanischen Wirkung dieses Coccus kann hierfür noch die chemische Zusammensetzung desselben eventuell verantwortlich gemacht werden. Behufs Aufklärung dieses letzteren Punktes wurden Kulturen der Pneumonie im grofsen angelegt. Zu diesem Zwecke wurden grofse flache Schalen mit Nährgelatine ausgegossen und durch Platinnadeln, welche mit diesem Coccus armiert werden, lange Impfstriche auf der Oberfläche dieser Gelatine, sobald die-

selbe erstarrt war, gezogen. Selbstverständlich waren alle Maßregeln zur gründlichen Sterilisation, sowie zur Verhütung von äußeren Eindringlingen getroffen worden. Längs der Impfstriche wuchsen nun bald die Pneumoniecoccen in Form weißer Streifen, die allmählich sowohl in die Breite als auch in die Höhe strebten, und nach vierwöchentlichem Wachstum die Form von Pflanzenbeeten angenommen hatten, welche nun durch stumpfe Spatel von ihrem Untergrunde ohne jede Beimengung des Nährmediums leicht abgehoben werden konnten. Während des Wachstums dieser Massenkulturen war eine eigentümliche Veränderung in den Kulturen selbst zu konstatieren, insofern die im Zentrum der Kultur befindlichen Bacterienhaufen eine schwach gelbliche Färbung zeigten, welche sich sichtlich von den transparenten peripherisch gelegenen Bacterienhaufen unterschieden. Je älter die Kultur, desto breiter und kompakter wurden die zentralen Partieen, die beim Abheben der Kultur als zusammenhängende mit Salzen imprägnierte Krusten sich erwiesen. Da zur chemischen Untersuchung eine große Menge von Coccen erforderlich waren, so kamen, wie bereits gesagt, nur vier Wochen alte Kulturen zur Verarbeitung, jedoch unmittelbar nach dem Einsammeln. Die Kulturen reagierten sowohl in ihren peripheren als zentralen Teilen jederzeit alkalisch. Chemische Zusammensetzung: 84,20 Wasser und 15,80 Trockensubstanz, darin 1,74 Fett. Die entfettete bei 110° getrocknete Substanz enthielt im Mittel aus zwei Versuchen: 30,14 Asche und 9,75 N. Die Aschenbestandteile setzten sich zusammen aus phosphorsaurem Calcium, phosphorsaurem Magnesium, schwefelsaurem Natron und Chlornatrium.

Die organische Grundsubstanz des Pneumoniecoccus löst sich in Wasser nur unvollkommen und kann nach dem NENCKI'schen Verfahren als Mykoprotein nicht gefällt werden, unterscheidet sich davon auch schon durch den geringeren N-Gehalt. Die in Wasser unvollkommen gelöste Substanz wird beim Kochen völlig daraus niedergeschlagen, löst sich aber beim Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme wieder auf. Ferrocyankalium und Essigsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Chlornatrium, Gerbsäure bewirken Niederschläge der teilweise gelösten Substanz. Mit Kupfersulfat und Natronlauge gibt dieselbe in der Kälte schon die charakteristische Biuretreaktion. Glykogen konnte nicht nachgewiesen werden. In der chemischen Zusammensetzung der Pneumoniecoccen findet sich also nichts, was ihren bösartigen Charakter erklären könnte; auch der Versuch, mittels der von anderwärts angegebenen Methoden zur Darstellung von Ptomainen aus den Reinkulturen dergleichen Substanzen zu isolieren, verlief resultatlos. (Ztschr. physiol. Chem. **9**. 1.—7. Nov. [17. Juli] 1884. Berlin.)

K. Kügler, *Über das Suberin von Quercus Suber.* Analysen von Korkasche ergaben einen so geringen Gehalt an organischen Beimengungen, daß dieselben wichtige Eigenschaften des Korkes kaum in bedeutendem Maße bedingen können.

Bei der Behandlung des Korkes mit Chloroform wird das Cerin gelöst, das sich als farb-, geruch- und geschmackloser Körper darstellen läßt, in Nadeln krystallisiert und bei 250° schmilzt.

Der Kork enthält:

An Chloroformextrakt: Cerin + Säuren . .	13	p. c.
„ Alkoholextrakt: Gerbsäure + Phlobaphen .	6,0	„
„ Alkohol-Kaliextrakt: Säuren + Glycerin .	32,65	„
„ wässerigem Extrakt (Huminverbindung) .	8,0	„
„ Cellulose	22,0	„
„ Wasser	5,0	„
„ Asche	0,5	„
„ Rest Lignin	12,85	„ .

Das den Kork charakterisierende sogen. Suberin ist ein Fettkörper im exakten chemischen Sinne. Mit Kalilauge wird es verseift, durch Oxydation mit Salpetersäue liefert es die in Wasser lösliche Korksäure und die wachsartige Cerinsäure. Als Merkwürdigkeit wird die Schwierigkeit einer Extraktion des Korkfettes durch einfache Lösungsmittel betont. (Inaug.-Dissert. Straßburg 1884; Botan. Centralb. **20**. 233—34; vergl. auch C.-Bl. 1884. 443.)

Alexander Fridolin, *Vergleichende Untersuchungen der Gerbstoffe der Nymphaea alba und odora, Nuphar luteum und advena, Caesalpinia coriaria, Terminalia Chebula und Punica Granatum.* Nachdem die Publikation dieser umfangreichen Arbeit in der Pharm. Ztschr. f. Rußl. **28.** von Nr. 25 bis Nr. 37 vollendet ist, giebt der Vf. folgendes Resumé seiner Untersuchungen.

„Die nachfolgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der von dem Vf. untersuchten Gerbsäuren, ihre gefundene prozentische Zusammensetzung und die berechneten empirischen Formeln. Die einzelnen Vertikalreihen enthalten die aus einer Pflanze in Frak-

tionen dargestellten Gerbsäuren, sie beginnen mit der C-ärmsten aus der letzten Fraktion oder Ausschüttelung gewonnenen und daher am leichtesten löslichen, an welche sich dann successive die C-reicheren anschliefsen. Bei einer jeden ist auf den betreffenden Abschnitt seiner Arbeit hingewiesen.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.
C	50,38	51,51	51,15	51,29	51,38	51,19	51,33	50,864	50,46	50,91	50,95	50,79	51,66
H	4,22	3,53	3,54	3,56	3,63	3,54	3,64	3,924	3,58	4,13	3,38	3,23	3,89
O	45,40	44,96	45,31	45,15	44,99	45,27	45,03	45,212	45,96	44,96	45,67	45,98	44,45
	2.	2.	2.	2.	2.	2.	2.	2.	2.	2.	2.	2.	2.
C	52,47	52,50	51,66	52,22	52,06	52,24	52,18	51,592	51,45	52,57	50,92	51,00	51,58
H	4,08	3,66	3,59	3,82	3,82	3,61	3,66	3,822	3,42	3,73	3,37	3,15	3,91
O	43,45	43,48	44,75	43,96	44,12	44,15	44,16	44,586	45,13	43,70	45,71	44,85	44,51
	3.	3.	3.	3.		3.	3.	3.	3.		3.	3.	3.
C	53,34	52,25	51,76	53,34		53,69	52,55	51,86	51,44		50,85	51,13	51,83
H	3,97	3,63	3,54	3,88		3,94	3,76	3,84	3,44		3,37	3,17	3,93
O	42,69	44,12	44,70	42,78		42,37	43,69	44,30	45,12		45,78	45,70	44,24
	4.	4.	4.			4.	4.	4.	4.		4.	4.	4.
C	53,93	50,67	52,01			54,62	53,115	52,44	51,88		51,21	52,08	52,43
H	3,90	4,17	3,60			3,94	3,607	3,76	3,41		3,21	3,14	3,88
O	42,17	45,16	44,39			41,44	43,278	43,80	44,71		45,58	44,78	43,69
	5.	5.	5.			5.	5.		5.		5.	5.	5.
C	55,44	49,73	52,51			55,23	54,57		51,95		52,44	53,23	52,34
H	3,53	4,28	3,64			4,13	3,87		3,46		3,36	3,46	3,85
O	41,03	45,99	43,85			40,64	41,56		44,59		44,20	43,31	43,81

I Gerbsäuren aus *Nymphaea alba:* 1. $2(C_{54}H_{54}O_{36})H_2O$. — 2. $C_{54}H_{50}O_{34}$. — 3. $2(C_{54}H_{46}O_{32})H_2O$. — 4. $C_{54}H_{46}O_{32}$. — 5. $C_{54}H_{42}O_{30}$.

II Gerbsäuren aus *Nymphaea alba:* 1. $C_{54}H_{44}O_{35}$. — 2. $C_{54}H_{46}O_{34}$. — 3. $C_{54}H_{44}O_{34}$. 4. Aus den Rhizomen $C_{54}H_{52}O_{36}$. — 5. Aus den Wurzeln $C_{54}H_{54}O_{37}$.

III Gerbsäuren aus: *Nymphaea alba:* 1. $C_{54}H_{46}O_{36}$. — 2. $C_{54}H_{44}O_{35}$. — 3. $C_{54}H_{44}O_{35}$. — 4. $C_{54}H_{44}O_{34}$. — 5. $C_{54}H_{44}O_{34}$.

IV Gerbsäuren aus *Nymphaea odora:* 1. $C_{54}H_{46}O_{36}$. — 2. $C_{54}H_{46}O_{34}$. — 3. $C_{54}H_{46}O_{33}$.

V Gerbsäuren aus *Divi-divi:* 1. $C_{54}H_{46}O_{36}$. — 2. $2(C_{54}H_{46}O_{34})H_2O$.

VI Gerbsäuren aus *Divi-divi:* $C_{54}H_{46}O_{36}$. — 2. $2(C_{54}H_{44}O_{34})H_2O$. — 3. $C_{54}H_{46}O_{32}$. — 4. $2(C_{54}H_{46}O_{30})H_2O$. — 5. $2(C_{54}H_{48}O_{29})H_2O$.

VII Gerbsäuren aus *Divi-divi:* 1. $C_{54}H_{46}O_{36}$. — 2. $(C_{54}H_{44}O_{34})H_2O$. — 3. $2(C_{54}H_{44}O_{33})H_2O$. — 4. $C_{54}H_{44}O_{33}$. — 5. $C_{54}H_{44}O_{31}$.

VIII Gerbsäuren aus *Nuphar luteum:* 1. $C_{54}H_{50}O_{36}$. — 2. $C_{54}H_{48}O_{35}$. — 3. $C_{54}H_{48}O_{35}$. — 4. $C_{54}H_{46}O_{34}$.

IX Gerbsäuren aus *den Granatfruchtschalen:* 1. $C_{54}H_{46}O_{37}$. — 2. $C_{54}H_{44}O_{36}$. — 3. $C_{54}H_{44}O_{36}$. — 4. $C_{54}H_{42}O_{35}$. — 5. $C_{54}H_{42}O_{35}$.

X Gerbsäuren aus *den Granatfruchtschalen:* 1. $C_{54}H_{52}O_{36}$. — 2. $C_{54}H_{48}O_{34}$.

XI Gerbsäuren aus *den Granatzweigrinden:* 1. $C_{54}H_{42}O_{37}$. — 2. $C_{54}H_{42}O_{37}$. — 3. $C_{55}H_{42}O_{37}$. — 4. $C_{54}H_{40}O_{36}$. — 5. $C_{54}H_{40}O_{34}$.

XII Gerbsäuren aus *den Granatwurzelrinden:* 1. $C_{54}H_{42}O_{37}$. — 2. $C_{54}H_{40}O_{36}$. — 3. $C_{54}H_{40}O_{36}$. — 4. $C_{54}H_{38}O_{35}$. — 5. $C_{54}H_{42}O_{33}$.

XIII Gerbsäuren aus *Myrobalanen:* 1. $C_{54}H_{48}O_{35}$. — 2. $C_{54}H_{48}O_{35}$. — 3. $C_{54}H_{48}O_{35}$. — 4. $C_{54}H_{46}O_{34}$. — 5. $C_{54}H_{46}O_{34}$.

Werfen wir einen Blick auf die Zusammensetzung und die Spaltungsprodukte der von mir untersuchten Gerbsäuren, so sehen wir, dafs dieselben sehr nahe Beziehungen zu einander erkennen lassen. Zunächst liefern alle Ellagsäure oder doch eine ihr nahe stehende Substanz — Hydro (?) - Ellagsäure — und Gallussäure als Spaltungsprodukte. Allerdings tritt letztere bei den Granatgerbsäuren in nur höchst geringer Menge auf dafür ist aber die Menge der abspaltbaren Ellagsäure eine weit gröfsere. Auch unterscheiden sich die Granatgerbsäuren von den übrigen wesentlich dadurch, dafs sich aus ihnen nachweislich Traubenzucker abspalten läfst.

Wenn wir die Zusammensetzung einzelner Gerbsäuren und ihr Verhalten bei der

Spaltung mit verdünnten Säuren unter einander vergleichen, so sehen wir, daſs namentlich die C-ärmsten und am leichtesten löslichen Gerbsäuren der Nymphaea alba, Nymphaea odora, Divi-divi, eine groſse Übereinstimmung zeigen. Eine andere Gruppe bilden die Gerbsäuren aus Nuphar luteum und den Myrobalanen. Die Gerbsäuren aus Punica Granatum finden kein Analogon, — wenn wir von der gleichen prozentischen Zusammensetzung einer aus der Bleiverbindung dargestellten Gerbsäure der Granatfruchtschalen und einer aus den Rhizomen der Nymphaea alba durch Ätheralkohol extrahierten, absehen. Unter sich verglichen, zeigen wieder die aus den Zweig- und den Wurzelrinden dargestellten Granatgerbsäuren Übereinstimmung in der Zusammensetzung, dagegen zeigen die aus den Fruchtschalen dargestellten einen gröſseren H-Gehalt. Betrachten wir die einzelnen Vertikalreihen in der Tabelle, so finden wir, daſs die Gerbsäuren einer Reihe unter einander sich doch in den meisten Fällen nur um ein plus oder minus von x H_2O unterscheiden. Wir müssen demnach wohl dem H_2O eine groſse Bedeutung in der Konstitution der Gerbsäuren einräumen. Wenn der H_2O-Gehalt einiger Gerbsäuren hin und wieder auch Unregelmäſsigkeiten aufweist, so ist zu berücksichtigen, daſs die Fehler bei dem H wegen des geringen Atomgewichts auch die gröſsten sein können. Ferner ist die Möglichkeit etwaiger Verunreinigungen nicht ausgeschlossen; so finden wir namentlich den H-Gehalt der direkt isolierten C-reichsten Gerbsäuren aus den ersten Fraktionen zu hoch, während eine C-ärmere Gerbsäure, bei welcher Verunreinigungen kaum anzunehmen sind und die beim Stehen unter gewissen Umständen unter Abspaltung von H_2O in eine relativ C-reichere übergeht, keine Unregelmässigkeit im H-Gehalt kundgiebt. Das tritt namentlich in der ersten Vertikalreihe der Tabelle hervor.

Wenn sich ferner die Gerbsäuren einer Vertikalreihe nicht immer gerade um 1 Mol. Mol. H_2O voneinander unterscheiden, so beruht das darauf, daſs es nicht möglich war, die Fraktionen so zu führen, daſs sie immer nur eine Gerbsäure enthielten. Ferner muſs auch darauf aufmerksam gemacht werden, daſs das Trocknen der Substanzen mit groſsen Schwierigkeiten verbunden ist, denn wird die Gerbsäure bei etwas zu hoher Temperatur oder zu lange getrocknet, so giebt sie auch das H_2O, das jedenfalls zu ihrer Konstitution gehört, allmählich ab und geht in schwerer lösliche anhydridartige Verbindungen über. Wir können allerdings letztere, wie ich gezeigt habe, wieder zum Teil in Hydrate überführen, doch haben wir noch kein rechtes Maſs für die Hydratisierung und das Trocknen, sondern sind hauptsächlich auf die Resultate der Elementaranalysen angewiesen.

Bemerkenswert ist auch die Thatsache, daſs Gerbsäuren, von denen die letzten Spuren des hartnäckig anhaftenden Essigäthers nicht durch Äthyläther entfernt worden waren, einen gröſseren H-Gehalt zeigen und beim Stehen leicht H_2O abspalten und in die schwerer löslichen Anhydride übergehen.

Den letzteren Umstand müssen wir uns wohl so erklären, daſs Spuren von Essigäther durch Oxydation in Essigsäure übergegangen sind und daſs diese langsam H_2O abspaltend gewirkt hat. Daher kommt es wohl auch, daſs die geruchlosen Gerbsäuren beim Aufbewahren kaum eine Veränderung zeigen.

Was die Konstitution der untersuchten Gerbsäuren anbelangt, so kann ich mir darüber noch kein endgültiges Urteil gestatten. Die leichte Zersetzbarkeit derselben macht es schwierig, ja mitunter unmöglich, zu entscheiden, ob der in diesen Gerbstoffen vorkommende Komplex, welcher die Ellagsäure bildet, ursprünglich im Gerbstoff der Pflanze in einer entsprechenden Menge vorhanden war, oder ob nicht etwa ein Teil des Gallussäure bildenden Komplexes unter der Hand in den Ellagesäurecomplex übergegangen ist. Daſs auch willkürlich Gallussäure leicht in Ellagsäure umgewandelt werden kann, ist bekannt. Ebenso liegt die Frage sehr nahe, ob nicht während des Lebens in der Pflanze unter Umständen der Ellagsäurekomplex in den Gallussäurekomplex übergeht und dadurch die Verschiedenheit in den Eigenschaften der Gerbsäuren bedingt ist, die man bei der Darstellung aus verschiedenem Material erlangt."

In einem Anhange bespricht der Vf. noch eine bei der Darstellung der Myrobalanengerbsäuren erhaltene krystallinische Substanz. Aus 4 kg der Steinfrüchte von *Terminalia Chebula* konnte eine gröſsere Menge derselben Substanz dargestellt werden. Der Vf. giebt ihr den Namen *Chebulinsäure*. Sie bildet geruchlose, süſsschmeckende, rhombische Prismen, die sich leicht in Alkohol und heiſsem Wasser, schwerer in Äther zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit lösen. Aus einer heiſsgesättigten wässrigen Lösung krystallisiert sie überaus leicht. Der Vf. giebt das Verhalten dieser Säure gegen verschiedene Reagenzien an und bemerkt, daſs sie bei der Sublimation ein krystallinisches Sublimat liefert, welches sich wie Pyrogallol verhält und die beim Erhitzen in wässriger Lösung im Autoklaven bei 100° unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Gallussäure und Gerbsäure zerfällt. Aus der Analyse der bei 100° getrockneten Substanz berechnet sich die Formel $C_{28}H_{24}O_{19}$.

Der Vf. hat verschiedene Salze, den Äthyläther, eine Acetylverbindung und ein Brom-

derivat davon dargestellt. Er bemerkt zum Schluſs, daſs wir es in der Chebulinsäure höchst wahrscheinlich mit der Muttersubstanz der in den Myrobalanen vorhandenen Gerbsäuren, resp. Gallussäure zu thun haben, und daſs dieselbe in der Pflanze neben ihren Zersetzungsprodukten anzutreffen ist. Da die Früchte der Terminalia Chebula schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen sind, und man aus ihnen bisher nur Gallussäure und Gerbsäure isoliert hat, so glaubt Vf. annehmen zu können, daſs mitunter schon bei der Darstellung eine Spaltung der Chebulinsäure eingetreten, und daſs man als Resultat ihre Spaltungsprodukte — Gallussäure und Gerbsäure — erhalten, sie daher selbst übersehen hat.

Vielleicht wird es sich nachweisen lassen, daſs auch die Gerbäure und Gallussäure in den Galläpfeln, im Sumach etc. ihre Enstehung einer ähnlichen oder vielleicht gleichen Muttersubstanz verdanken. (Pharm. Ztgschr. f. Rufsl. **23**. 569—78 und 585—91.)

H. Leplay, *Chemische Untersuchungen über die Vegetation der Zuckerrübe im zweiten Jahr.* Aus der Untersuchung samentragender Runkelrüben lassen sich folgende Schlüsse ableiten:

1. Der Zucker, welcher im Beginn des zweiten Vegetationsjahres in der Wurzel enthalten ist, nimmt bis zur Samenreife kontinuierlich ab und verschwindet dann fast ganz vollständig, was bereits von PELIGOT, CORENWINDER, CHAMPION und PELLET etc. beobachtet worden ist.

2. Die grünen Stengel, Blätter und Samen enthalten, solange die Pflanze sich noch in voller Vegetation befindet, also etwa sechs Wochen vor der Reife, keinen Zucker.

3. Die Konzentration des Zuckersaftes in der Wurzel nimmt ebenfalls ab und anfangs in den Stengeln, dann in den Blättern und später in den Samen zu, und zwar im Verhältnis von 2 für die Wurzel, 2,7 für die Stengel, 3,4 für die Blätter, 4,2 für die grünen Samen.

4. Kalisalze mit Pflanzensäuren finden sich in dem Saft verschiedener Teile der körnertragenden Zuckerrübe sowohl in der Wurzel, als auch in den Stengeln, Blättern und grünen Früchten; ihre Menge in der Wurzel ist fast doppelt so groſs als diejenige, welche in der Wurzel am Ende der ersten Wachstumsperiode vorhanden ist.

5. Die löslichen Kalksalze mit Pflanzensäuren und der unlösliche Kalk in organischer Verbindung in den Geweben existieren gleichfalls in allen Teilen der körnertragenden Pflanze.

6. Die Gewebe der oberirdischen Teile scheinen mehr Kalk in unlöslicher organischer Verbindung zu enthalten, als dieselben Pflanzenteile während des ersten Jahres mit Ausnahme der Stengel im zweiten Jahre im Vergleich mit den Blattstielen des ersten Jahres.

7. Die grünen Körner enthalten ebenfalls eine ziemlich groſse Menge Kalk in unlöslicher organischer Verbindung.

8. Während des Wachstums im zweiten Jahr findet eine aufsteigende Bewegung der Kalium- und Kalksalze wie im ersten Jahre nach den Blättern hin und auch nach den Samen statt, ganz ähnlich wie bei der Vegetation des Mais zur Zeit der Körnerbildung. Bei dieser Bewegung erleiden die im Boden enthaltenen Kohlensäure und Dicarbonate, indem sie durch die Wurzelfasern eindringen, dieselbe organische Umwandlung, wie während des Wachtums des ersten Jahres.

9. Die Kalium- und Calciumsalze mit organischen Säuren fixieren sich nur zum Teil in der Wurzel und verbreiten sich vielmehr in den oberirdischen Teilen, besonders in den Blättern und in den Samenkörnern. Die Bewegung des Kalks gegen die Blätter und die Samen ist so stark, daſs die Stengel nur wenig davon enthalten.

10. Die beiden Basen Kali und Kalk in organischer Verbindung im ersten Vegetationsjahr genügen nicht für die Bedürfnisse des zweiten Jahres; die Menge dieser Basen, welche der Boden im zweiten Jahr liefert, ist zehnmal so groſs, als die, welche im ersten Jahr in der Wurzel enthalten war.

11. Die Basen Kali und Kalk in Verbindung mit Pflanzensäuren, welche im Safte der verschiedenen Pflanzenteile gelöst sind, scheinen dieselbe Funktion zu haben, wie im Mais, nämlich das Kali scheint zur Bildung der Körner und der Kalk zur Bildung der Gewebe beizutragen. (C. r. **99**. 1030—31. [8*] Dez. 1884.)

H. Leplay, *Über die Bildung mit Kali und Kalk verbundener Pflanzensäuren, der stickstoffhaltigen Substanzen und des Kaliumnitrates während des Wachstumes der zuckerhaltigen Pflanzen: Zuckerrübe und Mais.* Der Vf. weist darauf hin, daſs er die wichtigsten der von BERTHELOT und ANDRÉ (**83**. 759, 760, 771, 814, 820, 842, 924, 939) mitgeteilten Resultate schon in seinen Untersuchungen über die schlesische Zuckerrübe (**82**. 806) und über den Mais (**83**. 73) angegeben habe, und daſs er demnach dafür die Priorität reklamiert. (C. r. **99**. 925—28. [24.*] Nov: 1884.)

Berthelot und **André**, *Beobachtungen über die Prioritätsreklamation von Leplay bezüglich der Bildung des Kaliumnitrates in den Gewächsen.* Antwort der Vf. auf die vor-

stehend zitierten Auseinandersetzungen von LEPLAY. (C. r. **99**. 940—950. [1.*] Dezbr. 1884.)

R. Kobert, *Über die Bestandteile und Wirkungen des Mutterkornes.* I. *Ergotinsäure.* Die Darstellung derselben beruht auf der Fällbarkeit durch ammoniakalischen Bleiessig, und wird derart vorgenommen, dafs grob pulverisiertes oder zerquetschtes ölhaltiges Mutterkorn mit schwefelsäurehaltigem Äther ausgezogen wird, bis der Äther fettfrei ist, und dann mit ebenso angesäuertem Alkohol extrahiert wird. Das Pulver wird nach dem Trocknen an der Luft wiederholt mit viel Wasser von 80° zwölf Stunden lang digeriert und letzteres abgepreſst, die Flüssigkeiten mit neutralem Bleiessig versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und das Filtrat mit Ammoniak und Bleiessig ausgefällt. Will man die Säure aus der käuflichen Sklerotinsäure darstellen, so fällt man diese ebenfalls erst mit neutralem Bleiessig und setzt dann zum Filtrate Ammoniak und Bleiessig. Dasselbe Verfahren ist anzuwenden, wenn man von dem Ergotin der Pharmacopöa German. Edit. II. ausgeht.

Nach dem Auswaschen und Auspressen des Bleiniederschlages zersetzt man diesen durch Schwefelwasserstoff, die Lösung wird im Vakuum konzentriert und mit absolutem Alkohol gefällt. Der weifsgelbe Niederschlag wird mit wirklich absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Ergotinsäure ist, wie die Sklerotinsäure, hygroskopisch, ihre wässerige Lösung reagiert sauer, giebt, mit Kalk- und Barythydrat im Überschusse versetzt, Niederschläge, die sich beim Auswaschen mit Wasser lösen, und wird durch Phosphorwolframsäure gefällt. Die Säure ist stickstoffhaltig. Es ist ungemein schwierig, ihr die letzten Spuren von Magnesia und Kalk zu entziehen. Die Ergotinsäure mufs als glykosidische Säure betrachtet werden; erhitzt man sie nämlich mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, so liefert sie reichliche Mengen eines rechtsdrehenden und Kupferoxyd reduzierenden Zuckers, sowie eine durch Phosphorwolframsäure fällbare Base.

Wenn man versucht, die Ergotinsäure durch anhaltendes Behandeln mit Kohle oder durch fraktionierte Fällungen erst mit ammoniakalischem Bleiessig und dann mit Alkohol zu entfärben, so erhält man schliefslich einen schneeweifsen Körper, der jedoch nur noch Spuren von Stickstoff enthält und die physiologische Aktivität des ursprünglichen Präparates fast vollständig verloren hat. Vermutlich ist durch das viele Manipulieren die Säure gespalten und hat nur noch ein absolut wirkungsloses colloides, dem Dextrin ähnliches Kohlehydrat und die ebenso wirkungslose Base unter den Händen. Zu demselben Resultate gelangt man, wenn man das native Mutterkorn so oft mit warmem Wasser auszieht, bis man im Auszuge mit ammoniakalischem Bleiessig keinen Niederschlag mehr erhält. Die meist noch ziemlich reichlichen Niederschläge der letzten Auszüge, welche meist eine besonders schöne weifse Farbe haben, enthalten überhaupt keine nachweisbaren Spuren von Ergotinsäure mehr, sondern nur noch das gummiartige Kohlehydrat. Freilich ist auch noch die Annahme nicht ausgeschlossen, dafs gleich von vornherein im Mutterkorne neben der Ergotinsäure ein dextrinartiges Kohlehydrat präexistiert.

Versucht man, die Ergotinsäure aus dem Phosphorwolframsäureniederschlage rein zu erhalten, so büfst beim Zersetzen desselben mit einem Überschusse von Barythydrat jene fast ihre ganze Wirksamkeit ein. Auch beim Behandeln mit (kaustischem oder kohlensaurem) Kali oder Natron nimmt ihre physiologische Aktivität rasch ab, ohne dafs die dabei eintretende chemische Veränderung hätte nachgewiesen werden können.

Das neben der Ergotinsäure im Mutterkorne präexistierende oder durch chemische Manipulationen leicht aus demselben entstehende dextrinartige Kohlehydrat ist nicht identisch mit dem durch energisches Kochen mit Mineralsäuren aus der Ergotinsäure hervorgehenden Zucker, kann aber durch Kochen mit Säuren ebenfalls in diesen übergeführt werden. Das dextrinartige Kohlehydrat dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nicht und wirkt auf Kupferlösungen nicht reduzierend; es ist ferner nicht gärungsfähig. Von Didymchlorid wird es in alkalischer Lösung ausgefällt. Der durch Kochen aus dem dextrinartigen Kohlehydrate und der Ergotinsäure entstehende Zucker ist mit der im Mutterkorne präformierten Mykose nicht identisch.

Vf. beschreibt dann die physiologischen Wirkungen der Ergotinsäure.

II. *Sphacelinsäure* (abgeleitet von ὁ σφακελός, der Brand). Zu ihrer Darstellung wird frisches pulverisiertes Mutterkorn zwölf Stunden mit viel dreiprozentiger Salzsäure kalt ausgezogen, der Rückstand nach dem Abpressen des Wassers zuerst mit Äther extrahiert und dann mit Alkohol ausgewaschen. Die alkoholischen Lösungen, welche eine deutlich rote Farbe haben, werden nach dem Filtrieren zur Entfernung des Farbstoffes mit heifser gesättigter Barytlösung gefällt, die Filtrate hiervon mit Schwefelsäure vom Baryt und von der Schwefelsäure wieder durch Schütteln mit etwas geschlemmtem Bleioxyd befreit, die dabei verbleibende gelbe Flüssigkeit bei 40—50° eingedunstet, der Rück-

stand mit einer konzentrierten Sodalösung innig verrieben und zur Entfernung des Fettes mit Alkoholäther extrahiert, wobei ein weifsliches Pulver zurückbleibt, das in einem Überschusse von Soda unter Erwärmen gelöst wird; aus der filtrierten Flüssigkeit scheidet sich die Sphacelinsäure nach Salzsäurezusatz flockig ab. Die Sphacelinsäure ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, löslich in Alkohol, schwer löslich in fetten Ölen, Chloroform und in Äther. Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser löslich und in Alkoholäther unlöslich. Die Säure ist stickstofffrei. Vf. beschreibt die physiologischen Wirkungen der Säure.

Das Mutterkornalkaloid (Cornutin). Die Darstellung desselben beruht auf der Löslichkeit des Alkaloids in Alkohol und auf seiner Eigenschaft, sich aus alkalischen wässerigen Lösungen mit Essigäther ausschütteln zu lassen. Das Mutterkorn wird mit drei Prozent Salzsäure ausgezogen, die Flüssigkeit mit Sodalösung fast neutralisiert, eingedunstet und mit Alkohol extrahiert. Den Alkohol destilliert man ab und den mit Sodalösung alkalisch gemachten Rückstand extrahiert man mit Essigäther; letzterem wird durch Schütteln mit Citronensäure enthaltendem Wasser das Alkaloid neben anderen unwirksamen Alkaloiden entzogen. Mit Hilfe dieser Methode gelingt es noch aus 2 g frischem Mutterkorn genug Alkaloid darzustellen, um damit physiologische Reaktionen an Fröschen zu machen; es läfst sich diese Methode nach dem Vf. geradezu dazu verwenden, um über den Alkaloidgehalt eines fraglichen Mutterkorns sich zu vergewissern.

Bei der ungemein geringen Ausbeute ist es zur Zeit noch nicht möglich, über die chemische Zusammensetzung des Alkaloids Genaueres auszusagen. Bestimmt ist nur, dafs es durch Sublimat in alkalischer Lösung gefällt wird, dafs es beim Eindampfen in alkalischer Lösung sich teilweise zersetzt, und dafs sein salzsaures und citronensaures Salz in Wasser leicht löslich ist. In salzsaurer Lösung kann das Alkaloid stundenlang auf dem Wasserbade erhitzt werden, ohne seine Wirksamkeit merklich einzubüfsen; beim Erhitzen in alkalischer Lösung jedoch nimmt die Wirksamkeit desselben nach vergleichenden Versuchen an Fröschen schnell ab und verschwindet schliefslich ganz. Das Cornutin ist sehr giftig. (Arch. exper. Pathol. und Pharmakol. **18.** 316—80. Laborat. f. experim. Pharmakol. Strafsburg.)

A. B. Griffiths, *Über die Anwendung von Eisensulfat in der Agrikultur und seine Anwendung als Pflanzernahrungsmittel.* (Chem. N. **50.** 256. 28. Nov. 1884.)

W. und **H. Brandes,** *Kulturversuche mit Zuckerrüben.* (Scheibler's Neue Ztschr. **13.** 185—91, 201—3, 209—11, 225—32, 241—46, 253—58, 265—72.)

C. Richardson, *Über die chemische Veränderung des Grünfutters beim Aufbewahren in Mieten.* (Chem. N. **50.** 256. 28. Nov. 1884.)

7. Analytische Chemie.

Carl Holthof, *Über Fällung des Mangans mit Brom.* Der Vf. teilt in bezug auf die von N. Wolff (**83.** 156) angegebene Fällungsmethode des Mangans durch Brom mit, dafs in englischen und belgischen Laboratorien schon seit langer Zeit ein Verfahren benutzt wird, Mangan aus salmiakhaltiger Lösung mit Brom zu fällen, welches jedenfalls vor dem Wolff'schen den Vorzug einer vollkommneren Trennung von Kalk und Magnesia hat, und welche noch schneller ausführbar ist. Hierüber macht der Vf. genauere Angaben. (Ztschr. anal. Chem. **23.** 491—98. Nov. 1884.)

C. Rössler, *Über eine dokimastische Bleiprobe auf nassem Wege.* (Ztschr. analyt. Chem. **24.** 1—23. Ende Jan. [Sept. 1884.] Darmstadt.)

W. Klinkenberg, *Analyse von reinen Saarweinen.* (Ztschr. anal. Chem. **23.** 514 bis 515. Nov. [20. Juli.] 1884. Heidelberg.)

E. Pflüger und **K. Bohland,** *Eine einfache Methode zur Bestimmung des Stickstoffs im Harne.* Für die Harnuntersuchung empfehlen die Verfasser folgende einfachste Modifikation der *Kjeldahl*'schen Methode:

5 ccm Harn von mittlerer Konzentration werden aus einer Bürette in eine ca. 300 ccm haltende Erlenmeyer'sche Kochflasche abgemessen, mit 10 ccm englischer und 10 ccm rauchender Schwefelsäure versetzt und auf einem Drahtnetz über einer grofsen Bunsen'schen Flamme so lange erhitzt, bis das Wasser und die sich bildenden Gase verjagt sind. Hat die durch den Schwefelsäurezusatz anfangs schwarz gewordene Flüssigkeit einen braunen Farbenton angenommen, so macht man die Flamme klein, so dafs nur von Zeit zu Zeit schwache Stöfse kommen. Das Erhitzen nimmt 25—30 Minuten in Anspruch, und die Flüssigkeit wird hellgelb.

Nun entfernt man die Flamme, läfst abkühlen, verdünnt mit Wasser auf 200 ccm, kühlt wieder ab und bringt das Ganze in eine ca. $^3/_4$ l fassende Kochflasche. Nachdem

man 80 ccm Natronlauge (1,3 spec. Gewicht) hinzugefügt hat, verschliefst man rasch mit dem Pfropfen und destilliert. Die vorzulegende titrierte Schwefelsäure mifst man am besten in eine ungefähr 400 ccm faſsende Kochflasche ab und sorgt dafür, daſs das Ammoniak zuführende Rohr in der Vorlage immer möglichst nahe dem Niveau der Säure ausmündet.

Sicherer ist es, die gröfsere Vorlage mittels eines Glasrohres noch mit einer kleineren, ebenfalls titrierte Schwefelsäure enthaltenden Kochflasche zu verbinden, und erst aus dieser ein Rohr in die atmosphärische Luft ausmünden zu lassen. (Betreibt man die Destillation anfangs nicht zu stürmisch, so wird man auch mit einfacher Vorlage keinen wesentlichen Verlust an Ammoniak erleiden.) Um zu erfahren, ob alles Ammoniak sich in der Vorlage befindet, lüftet man vorsichtig den Pfropfen der Vorlage, bringt mittels einer Pincette einen Streifen Lackmuspapier an das Ammoniak zuführende Rohr und sieht zu, ob das abfliefsende Destillat den Streifen noch bläut. Die Menge der durch Ammoniak nicht gesättigten Schwefelsäure in der Vorlage wird durch Titration mit einer äquivalenten Menge Natronlauge gefunden.

Selbstverständlich darf nie versäumt werden, durch besondere Kontrollversuche festzustellen, daſs die angewandte Schwefelsäure frei von Ammoniak ist. Die ganze Analyse läſst sich in einer Stunde ausführen. (PFLÜGER's Archiv **35**. 454—66. Physiol. Labor. Bonn.)

Ottom. Rosenbach. *Über den Nachweis kleiner Zuckermengen im Harn.* Wenn die TROMMER'sche oder FEHLING'sche Probe im Harn ein zweifelhaftes Resultat giebt, empfiehlt R. (wie auch schon anderweitig namentlich für Polarisationsbestimmungen geschehen ist), die Probe nach vorherigem Ausgären des betreffenden Harns durch Preſshefe (nach Zusatz von einem Tropfen Weinsäure) anzustellen und mit der ersten zu vergleichen. Je nach der Menge des vorhanden gewesenen Zuckers wird die Reduktion in der ausgegorenen Probe schwächer oder gar nicht eintreten. (Breslauer ärztl. Ztschr. Med. C-Bl. Nr. 19. **22**. 928).

Carl Amthor, *Über den Nachweis des Caramels.* Eine alkoholische Lösung von Caramel giebt auf Zusatz von Paraldehyd einen braunen Niederschlag. Diese Reaktion benutzt der Vf. zum Nachweis des Caramels. Über die Anwendung des Verfahrens zur Analyse von Weinen und Spirituosen finden sich im Original nähere Angaben. (Ztschr. anal. Chem. **24**. 30—33. Jan.)

C. Weigelt-Rufach, *Ein kleiner Beitrag zur Extraktbestimmung in Weinen.* Den Fehler, welcher dadurch herbeigeführt werden kann, daſs beim Eindampfen extraktreicher Weine im Vergleich mit extraktarmen unter sonst gleichen Bedingungen der Rückstand der ersteren wasserreicher ausfallen wird, als der der letzteren, vermeidet Vf. dadurch, daſs er entweder den extraktreicheren Wein entsprechend verdünnt oder von demselben ein kleineres Volum zum Eindampfen nimmt, so daſs immer annähernd die gleiche Extraktmenge erhalten wird. Er macht nähere Angaben über die Ausführung des Verfahrens und giebt Resultate verschiedener Versuche zur Prüfung desselben. (Ztschr. anal. Chem. **24**. 26—30. Jan.)

Alb. Levallois, *Über die quantitative Bestimmung der ätherischen Öle.* Die meisten ätherischen Öle absorbieren, wie bekannt, Sauerstoff, verharzen sich und geben Produkte, welche ihre riechenden Eigenschaften verloren haben; diese Verharzung kann aber auch ohne Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoffe erfolgen. Brom und Jod wirken energisch auf ätherische Öle, letzteres in gewissen Fällen sogar explosiv. Der Vf. hat gefunden, daſs, wenn man eine wässerige oder alkoholische Lösung von Brom in eine Flüssigkeit (Wasser oder Alkohol) gieſst, welche geringe Menge ätherischer Öle suspendiert oder gelöst enthält, die Bromlösung sofort entfärbt wird, und daſs, nachdem eine gewisse Menge hinzugesetzt ist, die Färbung des Broms nicht mehr verschwindet. Die Erkennung des Endpunktes der Reaktion wird durch drei Umstände wesentlich erleichtert. Zuerst ist es das Auftreten der bleibenden Bromfärbung, welche, da die Flüssigkeit vorher farblos war, sehr deutlich zu erkennen ist. Ferner verschwindet der Geruch mit dem Ende der Reaktion sofort, während er, solange man noch einige Tropfen Bromwasser zuzusetzen hatte, immer noch wahrnehmbar ist, endlich bildet sich, wenn man in einer wässerigen Lösung arbeitet, in dem Augenblick der Beendigung der Reaktion eine weiſsliche unlösliche Substanz von harziger Natur, welche die Wände des Gefäſses beim Umschütteln bedeckt.

Der Vf. hat sich überzeugt, daſs die Brommengen proportional mit der Menge des in dem Wasser oder Alkohol enthaltenen Öles sind. Indessen muſs man eine konstante Korrektion von $^2/_{10}$—$^3/_{10}$ ccm anwenden, welche auf diejenige Menge Brom kommt, die nötig ist, um eine Flüssigkeitsmenge von 20—30 ccm in wahrnehmbarer Weise zu färben.

Die Öle, welche in dieser Weise untersucht wurden, sind: Rosenöl, Geraniumöl, Orangenblütenöl, Rosenholzöl, Bergamottöl, Citronenöl, Lavendelöl, Majoranöl, Römisch-

kümmelöl, Eucalyptusöl. Alle diese wurden trotz ihrer verschiedenartigen chemischen Natur durch Brom entfärbt, wie oben beschrieben ist, und das Verschwinden des Geruches der Öle, welche aus mehreren Substanzen bestehen, scheint anzudeuten, dafs die aufzuwendende Brommenge der Quantität des riechenden Bestandteils proportional ist.

Um diese Reaktion anzuwenden, ist es aber nötig, die Substanzen in einem kleinen Volum Wasser oder Alkohol zu konzentrieren. Zu diesem Zweck hat sich der Vf. eines Verfahrens bedient, welches ihm ausgezeichnete Resultate gab. Die Eigenschaft, welche die ätherischen Öle besitzen, von Wasserdampf mit fortgerissen zu werden, bedingt bekanntlich ihre industrielle Darstellung, allein man erhält dabei zugleich eine sehr beträchtliche Menge Wasser, dafs in gewissen Fällen, z. B. bei der Darstellung des Rosenöls eine zweite Destillation nötig ist. Die Helme der Destillationsapparate sind so kurz als möglich, um einen Rückfluſs der kondensierten Öle zu vermeiden. Der Vf. kam hierdurch auf den Gedanken, dafs man durch Anwendung eines sehr langen Helmes einen kontinuierlichen Rückfluſs der Öle bewirken könnte, während die Wasserdämpfe allein in den Kühlapparat treten. Die Versuche, welche er zu diesem Zweck unternommen hatte, haben ihn aber zu einem entgegengesetzten Resultat geführt.

Gieſst man in einen Ballon von zwei l Inhalt ein l Wassers und ein oder zwei Tropfen des ätherischen Öles und setzt auf diesen Ballon eine Glasröhre von 1,5 m Länge und 20 mm Weite, welche gegen den Ballon geneigt und am Ende mit einem absteigenden Kühlrohr versehen ist, so findet man, dafs schon mit den ersten Kubikzentimeter Wasser, die überdestillieren, alles Öl im Destillat enthalten ist. Diese paradoxe Erscheinung erklärt sich folgendermafsen. Die in dem Ballon enthaltene Menge Öl ist im Verhältnis zur Flüssigkeitsmenge aufserordentlich gering, und deshalb mufs das Gemenge von Öl und Wasserdampf eine viel geringere Menge des ersteren enthalten, als die ist, welche seiner wahren Tension bei 100° entspricht. Hieraus folgt, dafs ein gewisses Volum des Dampfgemenges durch Kondensation von Wasserdampf beträchtlich reduziert werden kann, ohne dafs der Öldampf in dem reduzierten Volum seine Maximalspannung für 100° erhält.

Der Vf. hat diese Versuche vielfach mit Geraniumöl, Lavendelöl, Bergamottöl und Römischkümmelöl wiederholt, indem er die Menge von ein bis fünf Tropfen variierte; auch noch andere Öle wurden angewendet, und immer konnte konstatiert werden, dafs alles Öl übergegangen war, sobald sich 20—50 kcm Wasser in der Vorlage kondensiert fanden.

Hierauf nun läfst sich eine Methode zur Bestimmung der ätherischen Öle gründen, indem man sie zuvor aus der Lösung, in welcher sie enthalten sind, isoliert. Man verfährt am besten folgendermafsen.

Nachdem man unter Anwendung des eben beschriebenen Destillationsapparates das Öl in einer kleinen Menge Wasser konzentriert hat, schreitet man zum Titrieren desselben mit einer Bromlösung, welche man so lange zusetzt, bis nach energischem Schütteln die Flüssigkeit schwach gefärbt erscheint. Man addiert dann $^2/_{10}$ oder $^3/_{10}$ Bromlösung, je nachdem man 20 oder 30 ccm Flüssigkeit angewendet hatte. Die Bromlösung wird mit einer bekannten Menge desselben Öles, welches man bestimmen will, titriert. (C. r. **99.** 977—980. [1.*] Dez. 1884.)

Leo Liebermann, *Über Milchfettbestimmungen.* Vor einiger Zeit hat der Vf. eine neue volumetrische Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch veröffentlicht (**83.** 632). Von dieser hat C. H. Wolff, auf Versuche gestützt, behauptet, dafs dieselbe den Fettgehalt um etwa 0,2 p. c. zu hoch angiebt, als die gewichtsanalytische (Pharm. Centralh. **24.** 435). Der Vf. zeigt, dafs bei richtiger Ausführung seiner Methode dieser Vorwurf nicht stichhaltig ist und macht genauere Angaben über die beste Art der Ausführung derselben.

Er hat dann weiter die Methode von Marchand (verbessert von Schmidt und Tollens, sowie von Dietzsch) und die aräometrische Methode von Soxhlet geprüft und mit der seinigen verglichen und kommt zu dem Schlusse: Wo es sich um rasche und genaue Milchfettbestimmungen ohne Wage handelt, wird die aräometrische Methode von Soxhlet, oder die volumetrische angewendet werden müssen. Welcher man den Vorzug geben will, hängt von Umständen ab. Sind diese günstig, d. h. verfügt man über einen genügend ventilierbaren Raum, oder sind nur wenige Bestimmungen zu machen, so dürfte die Methode des Vf's. aus dem Grunde vorzuziehen sein, weil bei derselben ein Unterschied zwischen Voll- und Magermilch nicht besteht. Verwendet man hingegen die Methode von Soxhlet, so wird es häufig vorkommen, dafs man die nämliche Milch zweimal untersuchen mufs. Einmal, um zu sehen, ob die ursprüngliche, für normale Milch bestimmte Methode von Soxhlet anwendbar ist, ein andermal, um im Falle des Mifslingens, den Versuch mit der Modifikation und dem Aräometer für fettarme Milch zu wiederholen. (Ztschr. anal. Chem. **23.** 476—86. Nov. [Mai.] 1884. Budapest, Tierarznei-Institut.)

Emil Pfeiffer, *Über die Eiweifskörper der Milch und die Methode ihrer quantitativen Bestimmung.* (Mitteil. a. d. amtl. Lebensmittelunters.-Anst. und chem. Vers.-Stat. zu Wiesbaden 1884. 150—73.)

W. Lenz, *Ein Beitrag zur Untersuchung von Pfefferpulver.* (Ztschr. anal. Chem. **23.** 501—13. Nov. 1884. Münster in W.)

J. v. Fodor, *Mitteilungen aus dem hygieinischen Institute der Budapester Universität. 1. Über die Untersuchung der Marktmilch.* Im Auftrage des Kgl. ungarischen Ministers des Innern hat der Sanitätsrat folgenden vom Vf. ausgearbeiteten Entwurf zur Untersuchung der Milch am Verkaufsorte auf ihre Qualität in Vorschlag gebracht.

1. Bei der Untersuchung der Marktmilch am Verkaufsorte ist mit einem zweckmäfsig konstruierten Aräometer (RECKNAGEL oder SOHHLET) das spezifische Gewicht festzustellen. Jede Milch, deren spezifisches Gewicht bei der mit der nötigen Umsicht und Sachkenntnis ausgeführten Bestimmung, auf eine Temperatur von 15° reduziert, mindestens 1,030 bis höchstens 1,034 befunden wird, kann — sofern Geschmack, Farbe und Geruch der reinen Milch entsprechen, kein Bodensatz vorhanden und die Reaktion sehr schwach sauer oder alkalisch ist — zum Verkaufe zugelassen werden.

2. Milch von weniger als 1,030 oder mehr als 1,034 spez. Gew., sowie die von bläulicher Farbe ist mittels des FESER'schen Laktoskops auf ihren Fettgehalt zu untersuchen. Bei auf diese Weise sich ergebenden 1, 2, 3, resp. 4 und 5 p. c. Fett mufs das spez. Gew. mindestens 1,033, 1,032, 1,030, resp. 1,028 und 1,026 betragen; ist das der Fall, und die Milch von normalem Geschmack und Geruch, kein Bodensatz vorhanden und die chemische Reaktion amphoter, so kann die Milch zum Verschleifs zugelassen werden.

Eine Milch von mehr wie 5 p. c. Fettgehalt — Obers, Rahm oder Sahne — kann auch mit weniger als 1,026 spez. Gew. verkauft werden. Bleibt der Fettgehalt unter 2 p. c., so ist die Milch als abgerahmt zu bezeichnen, kann jedoch, wenn dieselbe den obigen Anforderungen entspricht, in den Handel gebracht werden.

3. Bleibt das spez. Gew. unter den angegebenen Grenzen, so ist die Milch als mit Wasser verdünnt zu betrachten.

Die Anklage auf Verdünnung mit Wasser ist dem Verkäufer zu eröffnen, und bei Einbekenntnis wird gegen ihn im Sinne des Gesetzes (Verhängung empfindlicher Geldstrafen) vorgegangen. Eine Vernichtung (Ausgiefsen) oder Denaturalisierung der Milch befürwortet der Sanitätsrat nicht.

4. Stellt der Verkäufer die Verfälschung in Abrede, so wird — behufs eingehenderer Untersuchung — eine nicht unter $^1/_2$ l betragende Probe in eine hierzu vorbereitete reine Flasche entnommen, mit einem reinen Pfropfen verschlossen, durch die Polizeiorgane versiegelt und mit einer Nummer versehen ohne Verzug an die zur eingehenden Analyse geeignete Stelle behufs eingehender Untersuchung unverzüglich abgeliefert. Der Verkäufer zu befragen, und auf der Flasche wird angemerkt, ob die Milch von einer Kuh oder aus einem Gemisch der Milch mehrerer Kühe entstammt. Wird die Milch bei dieser Überprüfung für verfälscht befunden, so hat der Verkäufer aufser der gesetzlichen Strafe auch noch die Kosten der Analyse zu tragen. Letzteres ist dem Verkäufer vor Entnahme der zur Überprüfung bestimmten Probe warnungsweise vorzuhalten.

5. Milch von üblem Geruch, bläulicher Farbe, ekelerregendem Geschmack oder mit gelatinös-schleimigem Bodensatz, ferner die Milch, welche rotes Lachmuspapier stark bläut oder blaues stark rötet, ist verdorben oder verfälscht. — Dem Verkäufer der verdorbenen oder verfälschten Milch ist die Anklage zu eröffnen und bei Einbekenntnis, die Milch mit Waschblau intensiv zu färben, der Verkäufer aber in der oben angedeuteten Weise (Punkt 3) zu bestrafen. Stellt der Verkäufer das Verdorbensein oder die Verfälschung in Abrede, so ist nach der oben (Punkt 4) angeordneten Weise eine Milchprobe zu entnehmen und einer technischen Untersuchung zu unterziehen. Gleichwohl ist der Merk auf der Milch durch starken Zusatz von Waschblau zu verhindern.

Der Verkäufer verdorbener oder verfälschter Milch hat aufser den gesetzlichen Strafen auch die Kosten der Analyse zu tragen, und ist ihm dies vor der Probenahme warnungsweise vorzuhalten. Stellt sich die Milch als unverdorben und unverfälscht heraus, so kann eine Vergütung für die unverwertbar gemachte Milch stattfinden, weshalb das Milchquantum vor dem Anbläuen abzumessen ist.

6. Da zum angegebenen Untersuchungsverfahren eine gewisse Gewandtheit nötig ist, empfiehlt der Sanitätsrat, dafs die Milchuntersucher (Polizeiärzte), sofern sie mit dem Untersuchungsverfahren nicht vollkommen vertraut wären, zur Aneignung der nötigen Schulung unter Anleitung eines Fachmannes anzuhalten seien.

S. B. v. Tormay, *Über die Zulässigkeit des Verkaufs von „Ausreuter".* Der von PROF. VOGEL in Wien ausgehende Vorschlag, den Verkauf von „Ausreuter" von Kunstmühlen aus sanitären Rücksichten zu verbieten, veranlafste die österreichische Regierung,

in dieser Frage ein Einvernehmen mit der ungarischen Regierung anzustreben; von der letzteren zur Äußerung aufgefordert, gab der Sanitätsrat Ungarns sein vom obigen Autor verfaßtes Gutachten ab.

Bei der Analyse des Ausreuters im Getreide ergab sich:

1. Bei einer Probe Weizen: meist Kornrade, viel Vicia sativa; wenig Kornsamen, Vicia cordas, Convolvulus arvensis, Ornitogallum narbonense; sehr wenig Saponaria vaccaria, Polygonum convolvulus, Galium alicorne; ein Samenkorn von Panicum miliaceum; endlich Sinapis arvensis. — 2. Bei einer zweiten Weizenprobe meist Galium tricorne; sehr viel Kornrade; viel Vicia sativa; wenig Convolvulus arvensis, Polygonum convolvulus Ranunculus arvensis, nicht viel Saponaria vaccaria; endlich Vicia angustifolia, Adonis aestivalis und Ervum hirsutum.

S. H. Schuschny, *Das Mehl im Budapester Kleinhandel.* Von 70 Proben Weizenmehl aus dem Budapester Handel hatte die eine einen modrigen Geruch, eine andere enthielt aus zerklebtem Mehle bestehende Klumpen. — Bei der mikroskopischen Prüfung wurden Stärkekörnchen minderwertiger Mehle nicht angetroffen, dafür in einem Falle das Endosperm von Agrostemma githago, in einem anderen Körnchen von Vicia cracca. — Von mineralischen Bestandteilen wurden in 7 Proben größere Mengen nachgewiesen. — Das VOGEL'sche Reagens (alkoholische Salzsäure) ergab Chamoisfärbung bloß bei Sorten, welche viel Kleie enthielten. Die für Kornrade charakteristischen Färbungen blieben trotz des mikroskopischen Befundes aus, wahrscheinlich, weil der Gehalt an Kornrademehl unter 5—10 p. c. lag, bei welchen Verhältnissen die VOGEL'sche Reaktion erst eintritt, — Die neuere VOGEL'sche Färbungsmetode auf Stärkekörnchen gekeimter Früchte führte zu negativen Ergebnissen, veranlaßt übrigens den Vf. zur Bemerkung, daß es denn doch an Übereifer grenzt, wenn auf eine neue, noch nicht allgemein erprobte Methode hin massenweise Konfiskationen ausgeführt werden, wie man in Wien deren 2800 wegen gekeimter Stärkekörnchen im Mehle vollzog. (Archiv f. Hygieine 2. 364—72.)

E. Egger, *Über ein neues Unterscheidungsmerkmal reiner Naturweine von Weinen, die unter Zuhilfenahme von Wasser verbessert worden sind.* Von anorganischen Säuren finden sich in reinen Naturweinen nur Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kieselsäure. Daß auch Salpetersäure ein Bestandteil des Weines sei oder darin überhaupt vorkomme, ist noch nicht beobachtet worden, und doch hat Vf. in einer großen Anzahl von Weinen, die ganz normale Zusammensetzung hatten, dieselbe nachweisen können. Es lag nahe, anzunehmen, daß der Salpetersäuregehalt der Weine seinen Ursprung in dem Wasser habe, das zur Verbesserung resp. Herabminderung des gerade in den letzten Jahren oft recht beträchtlichen Säuregehaltes der Moste gedient habe. Vergleichende Untersuchungen mit notorisch reinen und gallisierten Weinen bestätigten diese Vermutung; denn niemals gelang es, in Naturweinen Salpetersäure nachzuweisen, während die gallisierten Weine alle mehr oder minder starke Reaktion gaben. Die von UFFELMANN veröffentlichte Abhandlung „Über den Nachweis des Zusatzes kleiner Mengen Wasser zur Milch" (83.726) gab dem Vf. Anregung zur weiteren Verfolgung der Frage und veranlaßte denselben, auch beim Weine die Grenzen der Nachweisbarkeit der Salpetersäure festzustellen.

Als Reagens wurde das Diphenylamin verwendet. Der Wein (zunächst Weißweine) wurde mit Tierkohle entfärbt und filtriert und vom Filtrate mehrere Tropfen in ein Schälchen fließen gelassen, in dem sich einige Körnchen Diphenylamin und 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure befanden. Wein, welcher auf 100 ccm 3 und 2 mg N_2O_5 enthielt, gab deutliche Reaktionen, während bei der Flüssigkeit, welche 1 mg N_2O_5 auf 100 ccm Wein zugesetzt erhalten hatte, die blau gefärbten Ringe nur schwach und erst nach längerer Zeit sichtbar wurden.

Weitere Versuche bestätigten, daß diese Konzentration (10 mg N_2O_5 auf 1 l Wein) als die äußerste Grenze des sicheren Nachweises der Salpetersäure bei direkter Prüfung des mit Tierkohle entfärbten Weines anzusehen ist. Der Versuch, durch Konzentration der entfärbten Flüssigkeit die Schärfe der Reaktion zu erhöhen, war von wenig Erfolg, weil nach dem Zugeben des konzentrierten Filtrates zur Schwefelsäure eine so starke Bräunung eintrat, daß ein sicheres Erkennen der Reaktion unmöglich wurde. Um kleinere Mengen Salpetersäure zu erkennen, verdampft man 100 ccm Wein auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup und fügt nach dem Erkalten so lange absoluten Alkohol zu, als noch eine Trübung entsteht. Dadurch werden die Salze, die Eiweißstoffe etc. abgeschieden. Filtriert man dann, verdampft das Filtrat unter Zusatz von Wasser und Tierkohle bis auf ca. 10 ccm, so resultiert eine Flüssigkeit, die nach dem Filtrieren farblos und für die Prüfung auf Salpetersäure verwendbar ist. Den angestellten Versuchen zufolge ist der Nachweis einer stattgehabten Gallisierung auch dann noch zu erbringen möglich gewesen, wenn zum Gallisieren Wasser Verwendung gefunden hatte, das im Liter 1,5 mg N_2O_5 enthielt. Ein so niedriger Salpetersäuregehalt wird aber höchstens in Flußwässern, in Quellwässern dagegen nur ausnahmsweise angetroffen.

Um in Rotweinen direkt Salpetersäure nachzuweisen, behandelt man dieselben (50 ccm) mit Bleiessig (3 ccm), filtriert, setzt zu dem Filtrate 2 ccm einer konzentrierten Lösung von Magnesiumsulfat und etwas Tierkohle, filtriert wieder und prüft das Filtrat auf Salpetersäure. Auch hierbei ist, wie beim Weifswein, der direkten Nachweisbarkeit eine Grenze gesetzt, wenn ein Wein im Liter weniger als 10 mg N_2O_5 enthält.

Um auch geringere Mengen als diese zu erkennen, wird das bei den Weifsweinen angegebene Verfahren dahin modifiziert, dafs in 100 ccm des Rotweines zuerst eine Fällung mit Bleiessig bewirkt, heifs filtriert und aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch Magnesiumsulfat entfernt wird. Die vom Bleisulfatniederschlage abfiltrierte Flüssigkeit wird dann nach der beim Weifsweine angegebenen Methode weiter behandelt. Es kann auch bei Rotweinen ebenso wie bei Weifsweinen der Nachweis der Salpetersäure selbst dann noch erbracht werden, wenn der Salpetersäuregehalt 0,5 mg im Liter Wein beträgt.

Die Bestimmung der Salpetersäure läfst sich nach der SCHULZE-TIEMANN'schen Methode ausführen, welche dabei hinreichend übereinstimmende Resultate liefert. (Arch. f. Hygieine **2**. 373—380. Chem. Untersuchungs-Amt für die Provinz Rheinhessen. Mainz.)

Kleine Mitteilungen.

Gewinnung von konzentrierter Essigsäure, von TH. GÖRING. Nach dem Vf. nehmen in Wasser wenig oder gar nicht lösliche Alkohole, Äther oder Ester die Essigsäure aus wässerigen Lösungen auf. Dem entsprechend werden zur Herstellung von Essigsäure Gärungsessig, Holzessig u. dergl. für sich oder unter Zusatz eines Salzes mit Äthyläther, Essigäther, Amylalkohol oder einer anderen Flüssigkeit der oben angeführten Art in innige Berührung gebracht. Soll die auszuziehende Flüssigkeit an Essigsäure erschöpft werden, so mufs die Berührung systematisch geschehen, d. h. in der Weise, dafs in den Extraktionsgefäfsen, gleichviel, ob eines oder mehrere angewendet werden, Gegenströmung zwischen den beiden Flüssigkeiten stattfindet. Es wird hierdurch aufserdem der dem ursprünglichen Gehalte des Essigs entsprechende Sättigungsgrad des Extraktionsmittels erreicht, weshalb ein geringerer Aufwand an letzterem erforderlich ist.

Das die Essigsäure enthaltende Extraktionsmittel wird, sofern es sich um Herstellung von Acetaten handelt, mit der betreffenden Base, z. B. Kalkhydrat, direkt in Berührung gebracht, wobei die Essigsäure sich mit derselben verbindet, während das Extraktionsmittel von ihr befreit und für neue Behandlungen verwendbar wird.

Handelt es sich um Herstellung von konzentrierter Essigsäure, so sind als Extraktionsmittel leicht siedende Äther anzuwenden. Diese entweichen bei darauffolgender Destillation mit mäfsiger Dephlegmation fast frei von Essigsäure, während die Säure als Rückstand bleibt. Letztere enthält jedoch den Anteil Wasser, welchen das Extraktionsmittel aufgenommen hatte. Beabsichtigt man daher die Darstellung einer sehr konzentrierten Essigsäure, so mufs dieses aufgenommene Wasser vor der Destillation durch Behandlung mit Wasser entziehenden Substanzen ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $MgSO_4$ u. dgl.) entfernt werden.

In dem Falle, dafs die Gewinnung einer verdünnten, aber reinen Essigsäure aus einer unreineren der Zweck der Behandlung ist, wird das säurehaltige Extraktionsmittel in einem zweiten Apparate mit reinem Wasser in Gegenströmung gebracht, welches die Säure aufnimmt, während etwa in das Extraktionsmittel übergegangene Verunreinigungen darin gelöst bleiben. (Polyt. J. **254**. 90—91. D. Pat.)

Volumverlust beim Abkühlen der Bierwürze. Derselbe wird bekanntlich in verschiedener Weise bedingt. Der durch Abkühlung infolge von Wärmeausstrahlung oder Leitung herbeigeführte Volumverlust ist nicht weiter in betracht zu ziehen, wohl aber jener, der sich durch Verdunstung von Wasser, namentlich beim Abkühlenlassen der Würze auf dem Kühlschiffe ergiebt.

Die Wasserverdunstung ist dabei abhängig von der Konzentration der Würze; von der Temperaturverminderung; und endlich von dem Verdunstungskoeffizienten.

Geschähe sie nur durch Verdunstung, so wäre der Volumverlust zu berechnen nach folgender Formel:

$$v = a - a\left\{1 - \frac{1}{c}\right\}^{T-t} + \frac{aps(T-t)}{(100-p)c},$$

wobei a die in der Würze befindliche Wassermenge, p die Konzentration der Würze, T die ur-

sprüngliche Temperatur, t die schliefsliche Temperatur, c den Verdunstungskoeffizient des Wassers und s die spez. Wärme des Extraktes bedeuten. Die Berechnung eines Beispieles ergab hiernach einen Verlust von ca. 15 p. c. Ein praktischer Versuch, welcher sich auf dieselben Bedingungen stützte, die in vorhergehender Berechnung gestellt waren, ergab aber nur eine Verdunstung von 9,6, also ca. 10 p. c.; es werden mithin die fehlenden 5,4 p. c. durch die Ausstrahlung verloren gegangen sein. Bei dem praktischen Versuche in der Brauerei der SCHNEIDER'schen Akademie in Worms ergab sich als Resultat der Abkühlung von 100 auf 15° C. auf dem Kühlschiffe eine Konzentration der Würze von 14,6 auf 16 p. c., was eine Verdampfung von 9,6 p. c. laut Berechnung ergab.

Auf dem Kühlschiffe läfst sich nun dieser Verlust an Würzemenge durch Messen nicht genau finden, da sich das Kühlschiff infolge der hohen Temperatur ausdehnt.- Dadurch wird der Kubikinhalt desselben vermehrt, es entstehen aufserdem auch Erhöhungen und Vertiefungen auf dem Boden, welche ein richtiges Messen unmöglich machen. Bei der Erkaltung dagegen zieht sich das Kühlschiff zusammen, das Volum wird dadurch verringert, es wird mithin die Würze steigen, also höher auf dem Kühlschiffe stehen, vorausgesetzt, es wäre durch Verdunstung noch kein Verlust entstanden.

Da nun aber die Verminderung der Würzemenge mit der Verminderung des kubischen Inhaltes des Kühlschiffes gleichzeitig geschieht, so wird eine sichtliche Abnahme der Würzemenge davon abhängen, welche Verminderung die gröfsere ist. Thatsächlich ist nun aber die der Würze die bedeutendere, somit wird eine Verminderung derselben sichtbar werden. Eine Norm für die Praxis läfst sich somit für die wahrnehmbare Verminderung der Würze auf dem Kühlschiffe nicht geben. Das einzige Mittel zu ihrer Feststellung bleibt die Berechnung der verdampften Wassermenge aus der Erhöhung der Konzentration der Würze, die natürlich immer auf die Temperatur von 14° R. abzukühlen ist, um genaue Saccharometeranzeigen zu erhalten. Z. B. es wurden 100 hl Bierwürze mit 12 p. c. ausgeschlagen. Beim Anstellen zeigt diese Würze 13 p. c., wie grofs ist der Verlust an Wasser?

Bei der ursprünglichen Konzentration der Würze kamen auf 100 Gewtle. Würze 12 Gewtle. Extrakt. Bei der schliefslichen Konzentration der Würze kommen auf 100 Gewtle. Würze 13 Gewtle. Extrakt. Da bei der Abkühlung nur Wasser in Dampfform von der Würze verloren geht, so mufs die Extraktmenge unverändert bleiben, welche in den 100 Tln. zwölfprozentiger Würze enthalten ist; bestimmt man dann die dreizehnprozentige Würzemenge, welche daraus hergestellt werden kann, so wird die Differenz der beiden Volume den Verlust der Würze an Feuchtigkeitsgehalt in Prozenten angeben, da sich die Rechnung auf 100 bezieht. Zwölfprozentige Würze hat das spez. Gewicht 1,0488. Es wiegt mithin 1 hl dieser Würze 104,88 kg. Auf 100 kg Würze kommen 12 kg Extrakt, mithin kommen auf 104,88 kg Würze $\frac{12 \times 104{,}88}{100}$ kg Extrakt.

Also kommen 13 kg Extrakt auf 100 kg dreizehnprozentiger Würze; es giebt daher obiges Quantum Würze bei dreizehnprozentiger Konzentration $\frac{100 \times 12 \times 104{,}88}{13 \times 100} = 96{,}812$ kg Würze. Da dreizehnprozentige Würze das spez. Gewicht 1,0530 hat, so haben 96,812 kg dreizehnprozentiger Würze das Volum von $\frac{96{,}812}{1{,}0530} = 91{,}93$ l Würze.

Es sind mithin aus jedem Hektoliter zwölfprozentiger Würze durch Verdunstung von Wasser bei der Abkühlung auf dem Kühlschiffe bis zur Anstelltemperatur 91,93 l Würze geworden. Der Verlust beträgt mithin $100 - 91{,}93 = 8{,}07$ p. c. (Bierbrauer; Saazer Hopfenztg. **6.** 59.)

Reinigen von Metallgegenständen mittels Säuren, von SYMONDS und MOUCHET. Wenn metallene, namentlich eiserne Gegenstände durch Abbeizen in einer Säure gereinigt und blank gemacht werden, so wird nicht nur das vorhandene Oxyd von der Oberfläche der Gegenstände entfernt, sondern die Säure löst auch mehr oder weniger von dem Metalle selbst auf, was namentlich den Nachteil bringt, dafs die Oberfläche der Gegenstände ihre Glätte verliert, rauh wird. Um dies zu vermeiden, wird der zu reinigende Metallgegenstand während des Eintauchens in die Säuremischung zum negativen Pol einer galvanischen Kette gemacht, wodurch das Metall mehr oder weniger vor Auflösung geschützt wird. Zu diesem Zwecke benutzt man einen viereckigen Behälter, in dessen Mitte zwei schmale poröse Zellen stehen. Jede dieser Zellen enthält eine Anzahl Zinkplatten, welche an einer über der Zelle liegenden Eisenstange befestigt sind. Zur Seite jener Zelle ist in dem Behälter ein beweglicher, mit Löchern versehener hölzener Boden angebracht, auf dessen oberer Fläche eine hin- und hergebogene Eisenschiene sich befindet. Diese Schiene wird durch einen Draht mit der Stange, an welcher die Zinkplatten der betreffenden Zelle hängen, in metallische Verbindung gesetzt. Beim Gebrauche füllt man den Behälter und die Zellen, soweit als nötig, mit einer Flüssigkeit, die erhalten wird durch Auflösen von 50 Tln. Kochsalz in 100 Tln. Wasser und Zusatz von 5 Tln. Schwefel- oder Salzsäure. Die zu reinigenden Gegenstände werden auf die erwähnten Böden gelegt, wobei sie, da sie mit

den auf diesen Böden befestigten eisernen Schienen, teils vermöge ihrer Berührung untereinander, in leitende Verbindung kommen, zum negativen Pol einer einfachen galvanischen Kette werden. Die reinigende Wirkung der Flüssigkeit wird nötigenfalls durch Erwärmen derselben mittels eines Dampfrohres, welches unten in dem Behälter liegt, unterstützt. Die von den Gegenständen abgelösten Unreinlichkeiten, sinken durch die Löcher der beweglichen Böden hinab, auf den Boden des Behälters. Für das Abbeizen von Blechen ist der Behälter an zwei gegenüberstehenden Seiten mit senkrechten eisernen Nuten versehen, in welche die Bleche eingeschoben werden, so dafs sie mit ihrem unteren Rande auf der erwähnten Schiene stehen. Wenn Gegenstände von Schmiedeeisen gereinigt werden, kann man die Zellen mit den Zinkplatten auch weglassen, und die Gegenstände einfach auf einem gufseisernen Roste in der Reinigungsflüssigkeit anbringen, da nach angestellten Versuchen das Schmiedeeisen durch das Gufseisen geschützt wird. Will man die Zellen dabei anwenden, so kann man in denselben statt Zink Gufseisen anbringen. Wenn Gegenstände von Kupfer, Messing etc. nach diesem Verfahren gereinigt werden, so ist der dazu benutzte Behälter nicht zur Reinigung eiserner Gegenstände zu verwenden, da diese aus etwa in dem Behälter zurückgebliebener kupferhaltiger Flüssigkeit Kupfer auf sich niederschlagen würden. (Metallarbeiter 1884. 330.)

Darstellung von Naphtolgrün. (D. P.) Die Frankfurter Anilinfabrik von GANS & Co. löst 27,5 kg nitroso-β-naphtolmonosulfosaures Natrium in 100 l Wasser und fügt nach dem Erkalten unter Umrühren 20 l einer 5 kg Fe_2Cl_6 haltigen Eisenchloridlösung hinzu. Die zuvor gelbbraune Lösung färbt sich dunkelbraun und schliefslich tief braunschwarz. Nach mehrstündigem Stehen fällt man das überschüssige Eisen mit Alkali aus. Die filtrirte, rein grün gefärbte Lösung wird zur Trockne verdampft. Um den grünen Farbstoff rein zu erhalten, kann man denselben aus verdünntem Alkohol krystallisieren, oder die wässerige alkalische Lösung mit Bleisalzlösung niederschlagen, wodurch der Farbstoff in Form eines unlöslichen basischen Bleisalzes erhalten wird, welches, nachdem es durch Auswaschen gereinigt ist, mit kohlensauren oder schwefelsauren Alkalien oder mit verdünnter Schwefelsäure in das Alkalisalz oder in die freie Säure übergeführt wird.

Anstatt der SCHÄFFER'schen Monosulfosäure können alle anderen Naphtolsulfosäuren verwendet werden, mit Ausnahme der β-Naphtol-α-Monosulfosäure und der β-Naphtol-γ-Disulfosäure. Der gelblichgrüne Farbstoff, welcher aus der α-Naphtolmonosulfosäure entsteht, die der schwer löslichen α-Naphtylaminsulfosäure entspricht, zeichnet sich durch geringere Löslichkeit und durch grofse Krystallisationsfähigkeit aus.

Ersetzt man in dem obigen Verfahren das Eisenchlorid durch äquivalente Mengen eines Kobaltsalzes, so erhält man entsprechende braune, durch Nickelsalze gelbe Farbstoffe.

Alle diese Farbstoffe gehören einer bisher unbekannten Klasse von organischen Metall haltigen Verbindungen an; dieselben färben in angesäuerter Lösung Wolle und Seide lichtecht. Zusatz von viel überschüssiger Säure bringt die Farbe zum Verschwinden; dieselbe kommt jedoch bei Neutralisation wieder zum Vorscheine. (Pol. Journ. **254.** 184.)

Glasversilberung, nach BÖTTGER. — *Silberflüssigkeit.* Man zerreibt 4 g krystallisiertes Silbernitrat in einer Porzellanschale ganz fein und giebt tropfenweise Ätzammoniak (nicht zu starkes) hinzu, bis die Flüssigkeit, die sich anfangs trübt, wieder wasserhell geworden ist. Man nehme nicht mehr Ammoniak als eben notwendig. Zu dieser Flüssigkeit giebt man 1 g fein zerriebenes schwefelsaures Ammoniak und verdünnt mit 350 g destilliertem Wasser. Diese Versilberungsflüssigkeit läfst sich in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche an einem dunklen Ort lange Zeit ohne Veränderung aufbewahren. — *Reduktionsflüssigkeit.* 1,2 g reiner Stärke- oder Traubenzucker werden in 350 g destilliertem Wasser aufgelöst, sodann noch 3 g reines Ätzkali hinzugegeben. Von dieser Reduktionsflüssigkeit bereitet man immer nur ein kleines Quantum für den augenblicklichen Bedarf. — *Gebrauch.* Um mit diesen beiden Flüssigkeiten Hohlglas zu versilbern, wofür sie speziell dienen, mischt man in einem besonderen Glasgefäfse gleiche Raumteile derselben, gieſst dieses Gemisch in das zu versilbernde Glas und bewegt letzteres dann so, dafs die Innenseite überall von der Flüssigkeit benetzt wird. Nach Verlauf von zehn bis zwölf Minuten ist der Prozefs beendet. Um Standgläser und andere Glasgefäfse äufserlich zu versilbern, legt oder hängt man dieselben in einen Glas- oder Porzellankasten und giebt dann eine genügende Menge der Mischflüssigkeit hinzu. Durch Hin- und Herbewegen kann leicht bis zu einer gewissen Höhe damit benetzt werden. Sobald die Versilberung nach zwei- bis dreimaliger Behandlung die gehörige Stärke erlangt hat, spült man die Gläser mit destilliertem oder Regenwasser gut ab und läfst sie an der Luft vollkommen trocken werden.

Die Rückseite der Versilberung wird mit einem Firnis überzogen, den man durch Auflösung von 1 Gewichtsteil Dammarharz in 12 Thln. Schwefeläther, event. mit etwas Farbzusatz, z. B. Asphaltlack erhält. Der Firnis wird mit einem Pinselchen leicht und gleichmäfsig aufgetragen. Ist die Firnisschicht trocken geworden, so kann man von der spiegelnden Seite das angesetzte Silber von Stellen, wo man es nicht zu haben wünscht, mit einigen Tropfen Salpetersäure, resp. damit

benetztem Fliefspapier oder Baumwolle leicht hinwegnehmen. Zu einer guten Versilberung ist Reinheit der Materialien selbstverständlich notwendig. (Pol. Notizbl. **39.** 342—43.)

Dekoration von Porzellan, von LACROIX. Ein neues Verfahren zur Dekoration des Bisquitporzellans und ähnlicher keramischer Produkte bedarf keines Flufsmittels und keiner Glasur zum Schutze und zur Fixierung der Farben; es bringt einen eigentümlichen Effekt hervor und verleiht den Objekten ein besonderes Aussehen. Das Verfahren besteht darin, dafs die Malerei nicht mittels des Pinsels, sondern mittels Farbstiften hergestellt wird, welche den bei der Pastellmalerei gebräuchlichen ähnlich sind; die so hergestellten Zeichnungen erleiden bei der zu ihrer Fixierung erforderlichen Temperatur keine Veränderung ihrer Farbe. Muffeln aus feuerfestem Thone, die sinnreich zusammengesetzt und leicht zu handhaben sind, sowie einen nur geringen Umfang haben, gestatten dem Porzellanmaler, bei sich zu Hause zu arbeiten und das Brennen der in dieser Art dekorierten Gegenstände mit Sicherheit auszuführen. Ähnliche Farbstifte und Muffeln dienen auch zur Dekoration des Glases mit farbigen Zeichnungen, die gleichfalls ein anderes, aber ebenso schönes Aussehen haben wie diejenigen der gewöhnlichen Gläser. Die Farbstifte und Muffeln, welche zu diesem neuen Dekorationsverfahren dienen, haben einen so mäfsigen Preis, dafs ihre Verwendung voraussichtlich bald allgemeiner werden wird. (Bull. de la Soc. d'Encouragement; Deutsche Töpfer- und Zieglerzeitung; Pol. Notizbl. **22.** 344.)

Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus Nitrosulfosäure, von O. v. GRUBER. (D. P.) Der Vf. will zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid, statt von der bereits fertigen Schwefelsäure, von den billigeren sogen. Kammerkrystallen ausgehen. Zur Gewinnung derselben bringt man zwischen Gloverturm und Kammersystem eine Reihe kleiner Kammern an. Diese enthalten, wenn die sämtliche Salpetersäure dem Systeme durch den Gloverturm zugeführt und die Nitrosulfosäure nicht unter 58° B. auf denselben gegeben wird, die Gase in dem zur Bildung der aus $2SO_3.N_2O_3.H_2O$ bestehenden Verbindung nötigen Verhältnisse. Noch reiner erhält man dieselbe Verbindung vor den GAY-LUSSAC'schen Türmen, wenn man mit einer möglichst dampffreien Hinterkammer arbeitet, also schliefslich wenig Wasserdampf bei einem Ueberschusse von Salpetrigsäure für die letzte Schwefligsäure, resp. zuletzt zu bildende Schwefelsäure hat. In gleicher oder ähnlicher Weise kann man diese Verbindungen auch in eigens für diesen Zweck erbauten kleinen Kammern darstellen, welche mit aus Schwefel erzeugter Schwefligsäure oder durch in grofsen Flugstaubkammern gereinigtem Gas von Pyriten und aus Salpeter direkt erzeugter gasförmiger Salpetersäure gespeist werden. Kleine Kammern zu nehmen und diese zur Ausschaltung mit gut absperrenden Glockenventilen zu versehen, ist deshalb geraten, weil die Entnahme der Krystalle oder des Krystallbreies wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften sehr rasch und mit möglichstem Schutze der Arbeiter gegen die Stickstoffverbindungen geschehen mufs.

Die gewonnenen Krystalle werden in säurefesten Retorten durch Erwärmen und Durchleiten von trockener Luft oder Sauerstoff und Schwefligsäure von der Salpetrigsäure, überhaupt den Stickstoffverbindungen befreit. Je nach der Trockenheit der angewendeten Krystalle entsteht alsdann mehr oder weniger wasserhaltiges, flüssiges, im besten Falle auch festes Schwefelsäureanhydrid, dessen Gehalt an Monohydrat geringer, an Anhydrid also höher als der des bisherigen Produktes ist. Die freiwerdenden Stickstoffverbindungen werden entweder dem Kammerprozesse zugeführt oder in einem GAY-LUSSAC'schen Turme wiedergewonnen. (Pol. Journ. **254.** 139.)

Kolorimetrische Bestimmung des chemisch gebundenen Kohlenstoffes im Stahl, von A. E. HUNT. Die Methode von EGGERTZ ist im Laufe der Zeit in so verschiedener Weise verändert worden, dafs zur Zeit wohl wenig Chemiker dasselbe Verfahren einschlagen dürften. Im folgenden giebt der Vf. einige Abänderungen und macht auf die zu vermeidenden Irrtümer aufmerksam.

Zunächst sollte man folgendes beachten, denn es ist die goldene Regel der kolorimetrischen Methode, von der ihre Genauigkeit abhängig ist: es sollten stets Normalproben, die den zu untersuchenden nach chemischer Zusammensetzung wie mechanischer Behandlung möglichst ähnlich sind, angewandt und in möglichst derselben Weise wie die Untersuchungsprodukte behandelt werden. Eine stark abweichende chemische Zusammensetzung an anderen Elementen, als Kohlenstoff und Eisen, andere mechanische Behandlung sowohl, wie abweichende Ausführung der Analyse bewirken Unterschiede hinsichtlich der Intensität und Nüance der Farbe. Ferner mufs bei der Auswahl der Normalstahlsorten darauf geachtet werden, dafs annähernd derselbe Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoffe vorhanden ist.

Der mechanische Zustand des zu untersuchenden und des Probestahles mufs derselbe sein. Bohrspäne sind Feilspänen vorzuziehen, weil sie weniger leicht fremde Substanzen enthalten, gröber sind und sich langsamer lösen. Feine, besonders kohlenstoffreiche Stahlteilchen lösen sich so rasch in verdünnter Salpetersäure, dafs, wenn nicht besondere Vorsichtsmafsregeln getroffen werden, leicht etwas Kohlenstoff oxydiert wird und in Gasform entweicht. Das früher stets und auch jetzt noch meist zur Probe genommene Gewicht beträgt 0,1 g, obwohl man auch bis zu 1 g hinaufgeht. Vf. zieht es vor, nicht mehr als 0,2 g zur Analyse zu nehmen, denn obwohl die

Wägungsirrtümer mit zunehmendem Gewichte geringer werden, so ist doch die Arbeit mit geringeren Mengen sehr viel bequemer. Zum Wägen wird die gewöhnliche analytische Wage angewandt. Vf. wägt in einem Aluminiumschiffchen von 3 cm Durchmesser und 1,3 cm Tiefe, mit einem passenden Ausgusse, um die Bohrspäne in die Proberöhren zu bringen; dasselbe wiegt 2 g. In Hüttenlaboratorien, die der Erschütterung durch Hämmer und Maschinen einer schwankenden Temperatur, sowie Staub und Schmutz ausgesetzt sind, ist eine stählerne Uhrfederwage mit Aluminiumschale besser. Die Wägungen sollten stets ausgeführt werden, indem man den Ausschlag auf der graduierten Skala notiert, der durch das Gewichtsstück hervorgebracht wird, und hierauf die Stahlprobe auf das gleiche Gewicht bringt. Vf. hat eine magnetisierte Stahlnadel von 10 cm Länge als sehr geeignet erprobt, um die Bohrspäne während der Wägung zu handhaben. Die Lösungsröhren müssen trocken sein, und es ist sorgfältig dafür zu sorgen, dafs keine Stahlteilchen an den oberen Wandungen sitzen bleiben. Anwendung von zu wenig Säure giebt eine zu dunkle Farbe; wenn z. B. nur 2,5 ccm auf 0,1 g Stahl von 0,8 p. c. C angewandt werden, so entsteht eine Färbung, wie bei Lösung von Stahl von 0,9 p. c. C in 4 ccm Säure. Vf. nimmt für je 0,1 g Stahl von einem C-Gehalte bis zu 0,2 p. c. 2 ccm Salpetersäure von 1,20 spez. Gewicht; bei 0,2—0,5 p. c. C 3 ccm; bei 0,5—1,0 p. c. C 4 ccm; bei 1,0—1,75 p. c. C 5 ccm; über 1,75 p. c. C 8 ccm.

Eine Änderung des Farbentones und in geringem Grade auch der Intensität der Farbe tritt ein je nach der Art, wie die Säure mit dem Stahle in Berührung gebracht wird. Manche Chemiker schütten die Bohrspäne langsam in die Säure; andere setzen die die Bohrspäne enthaltenden Gefäfse in kaltes Wasser und schütten dann allmählich die Säure darauf, und wieder andere schütten die Säure auf die Bohrspäne, ohne Vorsichtsmafsregeln in bezug auf Gleichmässigkeit der Zeit und Temperatur zu treffen. Dies letztere ist die häufige Ursache von Irrtümern besonders bei hohem Kohlenstoffgehalte. Vf. hält es für das Beste, die Säure langsam, aber gleichmäfsig auf die in Proberöhren befindlichen Späne zu gieſsen, während die Röhren in kaltem Wasser stehen.

Die gewöhnlich im Handel vorkommende Salpetersäure hat 1,40 spez. Gewicht; verdünnt man sie mit der genau gleichen Menge destillierten Wassers, so erhält man Säure von etwa 1,20 spez. Gewicht; es ist zwar ein spez. Gewicht von 1,20 nicht genau notwendig, jedoch mufs die einmal benutzte Säure dann stets angewandt werden. Das genügend sichere gewöhnliche Verfahren ist das, die konzentrierte Säure durch Eingieſsen in Wasser unter Umschütteln auf die halbe Stärke zu bringen. Die verdünnte Säure mufs in einer Flasche aus schwarzem Glase unter Ausschlufs direkter Sonnenstrahlen aufbewahrt werden, sie mufs frei sein von nitrosen Gasen, organischer Substanz und Chlor. Schon 0,1 mg Chlor bringt eine deutliche gelbe Farbe in einer Lösung von 0,1 g Eisen in 4 ccm Salpetersäure hervor. Jede neu hergestellte Säure mufs erst mit Silbernitrat geprüft werden.

Die Lösung darf nicht erhitzt werden, bevor die Einwirkung in der Kälte aufgehört hat; dann wird das kalte Wasser, in das die Röhren eingetaucht sind, schnell zum Kochen gebracht und das Kochen wird unterhalten funfzehn Minuten bei weichem Stahl von unter 0,15 p. c. C, zwölf Minuten bei 0,15—0,3 p. c. C, 30 Minuten bei 0,3—0,8 p. c. C, 45 Minuten bei über 0,8 p. c. C. Wenn man die Röhren nach Beendigung der kalten Reaktion sofort in das kochende Wasser taucht, so erfolgt eine zu heftige Reaktion, die leicht Verlust herbeiführt; erhitzt man zu lange, so wird die Lösung infolge dessen zu hell. Je höher die Temperatur, desto schneller ist die Reaktion und um so dunkler werden die Lösungen nach der Abkühlung und Verdünnung. Gewöhnlich hält man jedoch die Siedehitze des Wassers bei, obwohl für besondere Zwecke auch andere Temperaturen oft angewandt werden; das wesentliche ist, dafs man stets dieselbe Temperatur beibehält, wenn bestimmte Vergleichslösungen angewandt werden, und wenn Normalstahl angewandt wird, diesen und den Probestahl bei genau derselben Temperatur zu lösen. Zuweilen bildet sich an den Wandungen der Röhre ein rötlichgelber Absatz, aus Salpeters. u. Eisenoxyd bestehend, und macht die Lösungen trübe: in solchen Fällen ist eine niedere Temperatur von etwa 70° vorzuziehen. Hört die Entwickelung kleiner Gasbläschen in der karen Lösung auf, so ist das ein gutes Zeichen für die Vollendung der Lösung. Während der Lösung mufs man die Röhrchen öfter umschütteln und verhindern, dafs Eisensalze an den Wandungen antrocknen. Es empfiehlt sich, das rasche Verdampfen des Wassers im Kupferkessel dadurch zu verhindern, dafs man einige Tropfen flüssiges Paraffin darauf schüttet, obwohl dies die Röhrchen aufsen unangenehm schmutzig macht. Während der ganzen Untersuchung müssen die gefärbten Lösungen vor dem direkten Sonnenlichte geschützt werden, da dieses dieselben schnell bleicht; hat man mit Wasser verdünnt, so tritt das Bleichen noch schneller ein. Schnelles Abkühlen nach dem Lösen und langsames Abkühlen im Erhitzungswasser machen nach des Vf.s Erfahrungen keinen Unterschied. Ist der Kohlenstoffgehalt niedrig, so kann man die Proben vor dem Verdünnen und Vergleichen zwei oder drei Stunden stehen lassen. EGGERTZ sagt, dafs Lösungen von 1 p. c. keine irgend wie längere Zeit vor der Vergleichung stehen dürfen, da sie schnell bleichen und infolge eines Niederschlages von organischer Substanz trübe werden; dies kann indessen in hohem Grade vermieden werden dadurch, dafs man zum Lösen mehr als 8 ccm Säure für jedes $^1/_{10}$ g nimmt. Die Lösung der fär-

benden Substanz in Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. mufs mit wenigstens der gleichen Menge Wasser verdünnt werden, um die Eisenoxydfärbung verschwinden zu machen. Nach dem Erhitzen, Abkühlen und Verdünnen mit einem Drittel ihres Volums Wasser kann die farbige Lösung durch ein gewöhnliches Filter vom Graphit u. s. w. abfiltriert werden, ohne dafs sich die Farbe verändert.

Die Vergleichsröhren müssen genau von demselben inneren Durchmesser, derselben Wandstärke und von farblosem Glase sein; sind sie kalibriert, so mufs die Skala genau kontrolliert werden, da sich oft beträchtliche Fehler vorfinden. Der Durchmesser der Vergleichsröhren schwankt sehr. Vf. zieht Röhren von nicht über 13 mm Durchmesser vor; denn da die Menge der Lösung nur gering ist, kann man in engeren Röhren genauer ablesen, als in weiten. Die Art des Ablesens ist auch eine individuell verschiedene. Einige lesen den oberen Rand der Flüssigkeit ab, andere verschiedene Stellen des Meniscus. Vor dem Ablesen mufs man der Flüssigkeit mindestens eine Minute Zeit geben, um an den Wänden der Röhre herunterzulaufen. Beim Vergleich der Farben ist es üblich, ein dünnes, rein weifses Papier hinter die Röhren zu halten. Den meisten Augen ist es eigen, dafs die linke Röhre etwas dunkler erscheint, und es ist daher ein gutes Verfahren, die Farben so abzugleichen, dafs jede Röhre links gestellt als die dunklere erscheint. Diese Erscheinung kann auch korrigiert werden dadurch, dafs man die Röhren etwas nach rechts hin hält. Vf. zieht es vor, die Farben abzustimmen, indem er die Röhren von sich weggeneigt über eine grofse Platte von weifsem Porzellan unter einem Winkel von etwa 45° hält, indem er dabei an einem Tische am Fenster sitzt. Auch wendet er mit Erfolg eine camera-artig gestaltete Büchse an, die inwendig schwarz ist, an einem Ende zum Hineinblicken offen und am anderen mit einem unten mit Angeln versehenen Rahmen, der, um einen Hintergrund für die Röhren abzugeben, mit dünnem, weifsem Papier versehen ist. Nahe an diesem Ende gestattet eine Öffnung oben und eine Rinne unten, die Röhren in den Apparat zu bringen. Diese Einrichtung ist besonders nachts zweckmäfsig, wo Vf. zur Beleuchtung einen BUNSEN'schen Brenner anwendet, der mit Hilfe eines in Soda getauchten Platindrahtes eine monochromatische Flamme giebt. Man bringt denselben in solch eine Stellung, dafs die Strahlen mit Hilfe des Papierrahmens auf die Röhren reflektiert werden. Vf. ist auf diese Weise im Stande, mit gröfster Bequemlichkeit zu vergleichen, und in der That zieht er dies Verfahren dem Vergleiche am Tage vor, da so die Beleuchtung unter Kontrolle ist und Störungen ausgeschlossen sind. Vf. hat diesen Apparat bei der Ausführung schneller Proben für den Siemens-Martin-Prozefs angewandt. Das Verfahren ist durchaus sicher, und wo viele Proben täglich untersucht werden müssen, wie in Bessemerhütten, läfst es sich sehr viel bequemer und schneller ausführen, indem man einfach die verdünnten Proben mit einer Reihe permanenter Normallösungen vergleicht. Sind kolorimetrische Kohlenstoffproben nur gelegentlich zu machen, so zieht Vf. Vergleichslösungen von Stahl vor, die mit jeder Probenreihe zugleich hergestellt werden, da dann jede aus der Ausführung entspringende Farbenveränderung die Normallösungen auch trifft und bei ähnlicher Beschaffenheit vom Probestahl und Normalstahl auch ungefähr gleich ist.

Normallösungen, gefärbt von organischen Substanzen, wie gebranntem Kaffee, gebranntem Zucker, Anilin und anderen Stoffen, befriedigen nicht; aber die von EGGERTZ beschriebene Substanz ist sehr zweckmäfsig verwendtbar und durchaus dauerhaft. Vf. verfährt zur Herstellung derselben wie folgt: 5 g neutrales Eisenchlorid werden in einem Gemisch von 50 ccm Wasser und 1,5 ccm konz. Salzsäure gelöst; desgleichen 3 g neutrales Kobaltchlorid in 50 ccm Wasser und 0,5 ccm Salzsäure und ferner 1 g neutrales Kupferchlorid in 20 ccm Wasser und 0,5 ccm Salzsäure. In die Normalröhre bringt man nun eine entsprechende Menge der hellgelben Eisenlösung, stimmt die Farbe mittels etwas Kobaltlösung auf das erforderliche Braun und bringt die schwach grünliche Färbung durch ein wenig Kupferlösung hervor. Je nach der gerade nötigen Färbung mufs vom Kobalt und Kupfer mehr oder weniger zugeführt werden. Tiefer gelb kann man die Färbung machen, indem man Salzsäure tropfenweise hinzufügt.

Sind alle angegebenen Bedingungen genau erfüllt, so gelingt es, die Farbe nach Art und Stärke genau herzustellen; indessen ist es zuweilen unzweckmäfsig, die Verhältnisse bei Probe und Normallösung ganz gleich zu machen infolge von Besonderheiten in der Zusammensetzung des Stahls oder seiner Behandlung. Dies ist besonders bei kohlenstoffarmem Stahl der Fall, wo eine nur geringe Abänderung der Verhältnisse grofse Abweichungen im Farbenton hervorbringt. In solchen Fällen läfst sich zweckmäfsig das kürzlich von STEAD beschriebene Verfahren anwenden. Von jeder Stahlsorte werden 0,5 g in 10 ccm Salpetersäure von 1,20 spez. Gewicht in flachbodigen 60 ccm Flaschen, die den Kaliberstrich — bei 16° C. gemessen — am Halse haben, gelöst. Durch Eintauchen in kaltes Wasser wird dafür gesorgt, dafs die erste Einwirkung nicht zu heftig ist. Hat die Einwirkung in der Kälte aufgehört, so wird das Wasser des Bades schnell zum Kochen gebracht und je nach dem Kohlenstoffgehalt zehn bis dreifsig Minuten dabei erhalten. Hierauf wird mit 30 ccm heifsen Wassers verdünnt, 15 ccm Natronlauge von 1,27 spez. Gewicht und kaltes Wasser bis zur Marke von 60 ccm zugefügt, zur Abkühlung hingestellt, die Kontraktion durch Zufügen von Wasser ausgeglichen und umgeschüttelt. Hierauf wird durch ein trockenes Filter in graduierte Röhren filtriert, und die ersten 15 ccm des Filtrats werden zum

Vergleich genommen. Der chemisch gebundene Kohlenstoff erteilt der Natronlauge eine etwa $2^1/_2$ mal so starke Färbung als der salpetersauren Lösung, und die Färbungen entsprechen den Kohlenstoffgehalten, unabhängig von den sonstigen Eigenschaften des Stahles. Dieses Verfahren giebt sehr genaue Resultate, und die Normallösungen halten sich, wenn sie nicht der Sonne direkt ausgesetzt werden, lange Zeit. Der Einfluſs von Chlor ist bei diesem Verfahren ebenso schädlich, wie bei dem gewöhnlichen. Man kann sehr niedrige Kohlenstoffgehalte so mit groſser Genauigkeit bestimmen, und diese Methode hat den wesentlichen Vorzug, daſs der Probestahl in seiner Zusammensetzung dem zu untersuchenden nicht so ähnlich zu sein braucht, wie bei der anderen.

Beim Siemens-Martin-Prozeſs sind oft nur wenige Minuten zur Bestimmung des Kohlenstoffs zur Verfügung. Bei Kohlenstoffgehalten unter 0,25 p. c. kann man sehr genaue Resultate erhalten durch Auflösen von 0,1 g der durch ein Sieb von vier Maschen pro cm gegangenen Bohrspäne in 2 ccm Salpetersäure von 1,20 spez. Gewicht in Proberöhren von genau derselben Gröſse, Wandstärke und Glasfärbung und unter vollständig gleicher Behandlung der Art und Zeit nach, und indem man die Färbung im Augenblick der vollständigen Lösung, ehe der Kohlenstoff sich abzutrennen beginnt, vergleicht. Man kann so Resultate in drei Minuten erzielen. Beträgt der Kohlenstoff mehr als 0,25 p. c., so ist es am besten, eine im Wasserbade auf 80° C. erwärmte Salpetersäure anzuwenden und im übrigen die Vorsichtsmaſsregeln wie vorher zu beachten; man nimmt 4 ccm Säure, und sobald die heftige Einwirkung aufgehört hat, wird direkt gekocht. Für 0,75 p. c. Kohlenstoff ist vier Minuten langes Kochen nötig, um den Kohlenstoff vollständig zu lösen; läſst man dann drei Minuten in kaltem Wasser abkühlen, so sind die Lösungen fertig zum Dekantieren in die Meſsgefäſse, Verdünnen und Vergleichen. Die so hergestellten Farbenlösungen sind natürlich dunkler; ein Normalstahl von 0,80 p. c. nach diesem schnellen Verfahren gelöst kommt etwa gleich einem Normalstahl von 1,10 p. c. wie gewöhnlich behandelt und 35 Minuten gekocht. Bei geschickter Behandlung unter ganz gleichen Bedingungen geben dieselben Bohrspäne stets dieselbe Farbe, und zehn Minuten nach Erhalten der Bohrspäne kann unter gleichzeitiger Behandlung der Probe und des Normalstahls die Probe beendet sein; dies gilt für alle Stahlsorten bis zu 1 p. c. hinauf. Natürlich hängt die Genauigkeit des Verfahrens davon ab, daſs der Normalstahl nahezu dieselbe Zusammensetzung hat, wie der Probestahl. Behufs schneller Ausführung hält man sich eine genügende Menge von abgewogenem Normalstahl, sowie reine, trockene Gläser vorrätig.

Nach EGGERTZ giebt der Zustand des Kohlenstoffes, in dem sich derselbe als *„Cementkohlenstoff“* oder *„härtender Kohlenstoff“* befindet, hellere Lösungen, als wenn der Kohlenstoff inniger an das Eisen gebunden ist. Nach des Vf.s Erfahrungen ist dies eine beachtenswerte, leider unkontrollierbare Ursache von Ürtümern. Kennt man den Zustand des Kohlenstoffs im Stahl nicht, so ist es unmöglich, mit Sicherheit einen passenden Normalstahl zur Vergleichung zu wählen. Es ist dem Vf. eine Versuchsreihe bekannt, bei welcher Proben, nach dem kolorimetrischen Verfahren ausgeführt, um 30 p. c. von der Gewichtsanalyse abwichen (Iron. 1884. Nr. 580; B.- u. H.-Ztg. **43.** 499—502.)

Über Patinabildung, von C. E. STEINER. Wie der Metallarbeiter (1884. 34) berichtet, ist zur Erzielung einer guten Naturpatina eine möglichst rein und sorgfältig erhaltene Guſshaut erforderlich. Patina findet man daher nur auf getriebenen oder in Wachsformen gegossenen, gering oder gar nicht auf ziselierten Guſsstücken. Die neuere Bronzetechnik macht den Fehler, daſs die Guſsformen teils zu porös sind, teils zu viel Nähte haben. Je feiner der Formsand, je weniger Nähte vorhanden und daher wegzunehmen sind, desto weniger wird die Patinabildung unterbrochen: Patina und Sandform vertragen sich nicht. Der Beginn der Patinabildung trifft mit dem Erkalten des geschmolzenen Metalles zusammen und ist mikroskopisch sofort zu unterscheiden. Je strengflüssiger die Legierung des Metalles ist, je mehr wird dieselbe eine Naturpatina unterstützen, weshalb man häufig und mit vollem Rechte edle Metalle, besonders Silber, beimischt. Je weiter man das Metall der Guſshaut beraubt, desto weicher wird das Metall bis zu seiner Mittte; von hier ab nimmt dasselbe in der gleichen Reihenfolge wieder an Härte zu bis zur anderen Oberfläche. Das Verfahren des Sandformgusses ist somit ein Frevel gegen den Künstler, welchem das vorzüglichste Modell durch das unberechenbare Abfeilen völlig vernichtet werden kann, und verhindert die Patina. Es sind deshalb schon mehrfache Bemühungen gemacht worden, eine Gieſserei wieder einzurichten, welche in Wachsformen gieſsen kann. Seit dem „Groſsen Kurfürsten“ ist in Berlin derart nicht mehr gegossen worden. Das vorherige Schwarzwerden ist in jedem Klima, unter allen Verhältnissen stets dasselbe gewesen, und es ist gleichfalls fehlerhaft, die Bildwerke mit Säuren davon zu befreien. Ein einfaches Abseifen, um den Staub zu verdrängen, und sorgfältiges Abtrocknen ist nach STEINER das einfachste Verfahren, wenn man Patina gewinnen will.

A. BAUER giebt in den Mitteilungen des österreichischen Museums einen Bericht über die Reinigung des Ressel-Erzbildes, welche nach seinen Vorschlägen im Auftrage des Ausschusses für die Reinigung der öffentlichen plastischen Denkmäler Wiens von A. SCHROTH ausgeführt

wurde. Durch eine gründliche Einseifung und Waschung erreichte man jedoch nur ein gleichartiges Aussehen des schwarzen Überzuges, dessen unschönes, mattes Aussehen auch durch Abreibungen mit öligen und trockenen Flanelltüchern nicht wesentlich geändert wurde.

J. v. FALKE bemerkt hierzu im Metallarbeiter (1884. 239), die Ursache dieser rauhen Kruste sei lediglich die ungenügende oder rauhe Ciselierung oder gar die Belassung der Gufshaut. Die rauhe Oberfläche hält den Schmutz, welcher sich in den kleinen Vertiefungen festsetzt; das rauhe Korn verhindert den Spiegelglanz, indem es denselben in ein Durcheinander zahlloser kleiner Lichter und Schatten verwandelt, welche nur eine matte Wirkung machen können und zuletzt das mulmige, zerriebene Ansehen gewinnen, sobald Luft und Feuchtigkeit in dieselben eindringen. Ist dagegen die Oberfläche glatt und eben, so ist diese glänzend, stöfst den Schmutz von selbst ab und ist fester, undurchdringlicher der Feuchtigkeit gegenüber, so dafs der Prozefs der Veränderung der Oberfläche in eine Patina langsamer vor sich geht. Eine glatte Oberfläche giebt gute, rauhe Fläche, aber giebt schlechte Patina.

Nach v. FALKE läfst sich der schlechte Zustand unserer heutigen Erzdenkmäler nur dadurch verbessern, dafs man die Oberfläche in den Zustand versetzt, welchen sie von Anfang an hätte haben sollen und nicht erhalten hat. Man mufs also den rauhen, „mulmigen" Zustand in einen glatten und festen verwandeln. Dies kann oder könnte durch fortwährende oder häufig wiederholte Reibungen geschehen, welche langsam zwar, aber doch mit der Zeit eine Glätte herbeiführen. Was freilich das Öl dabei thun soll, welches Prof. BAUER anwendet, ist nach v. FALKE nicht klar; es erscheint vielmehr hindernd, wenn es nicht durchaus rein wieder abgerieben wird, weil es ja dann nur Staub und Schmutz festhalten wird. Es können ferner mechanische Mittel angewendet werden wie sie zur Ciselierung gehören, so dafs eben nachträglich geschieht, was gleich hätte geschehen sollen. Man könnte allenfalls auch an eine künstliche Patinierung denken, wie sie den Alten und den Meistern der Renaissance auch nicht unbekannt gewesen ist: allein dieser müfste doch immer erst die Glättung vorangehen, sonst würde sie auch nur einem Ölfarbenanstrich gleichen. (Polyt. J. **254.** 353—354.)

Über die Darstellung der Brillantlacke, von R. KAYSER. Als Brillantlacke werden bekanntlich alle transparenten farbigen Lacke bezeichnet, die mit wenigen Ausnahmen mit Hilfe von Teerfarbstoffen dargestellt werden. So leicht und einfach auch die ganze Fabrikation ist, bedarf es jedoch einer Reihe von Vorsichtsmafsregeln, sowie Berücksichtigung gewisser Umstände, um ein tadelloses Fabrikat darzustellen. Zur Darstellung der Schellacklösung verwendet man möglichst helle (blonde) Sorten, in einigen Fällen kann auch gebleichter Schellack verwendet werden, besonders bei blauen Lacken. Eine besondere Berücksichtigung verlangen die anzuwendenden Teerfarbstoffe, von welchen selbstverständlich nur die in Weingeist löslichen Anwendung finden können. Zur Zeit kommt eine grofse Zahl von Teerfarbstoffen koupiert in den Handel, d. h. sie sind mit Dextrin, Zucker Salmiak und ähnlichen für diesen Zweck geeigneten Stoffen versetzt, welche das Gewicht vermehren und scheinbar wohlfeile Preise ermöglichen sollen. Für Zwecke der Färberei mögen derartige Koupagen für das zu erzielende Fabrikat ohne Einfluss sein, anders jedoch stellt sich die Sache bei der Verwendung der koupierten Teerfarbstoffe bei der Fabrikation der Brillantlacke, da die zum Koupieren verwendeten Stoffe in Wasser leicht, in Weingeist nicht oder nur spurweise löslich sind. Man erhält bei der Verwendung der koupierten Teerfarbstoffe aus dem erwähnten Grunde auch niemals eine völlige Lösung des Farbstoffes in Weingeist, wie es bei Vorhandensein von reinem Farbstoff der Fall sein sollte, sondern es hinterbleibt ein geringerer oder gröfserer unlöslicher Rückstand, von dem die weingeistige Farbstofflösung durch Filtrieren getrennt werden mufs. Die so erhaltene konzentrierte Farbstofflösung läfst man an einem dunklen und kühlen Orte ein bis zwei Wochen stehen und filtriert dann nochmals, da sich während dieser Zeit stets noch Verunreinigungen abgeschieden haben werden, die den Glanz des Lackes beeinträchtigt haben würden. Von der konzentrierten weingeistigen Farblösung setzt man nun zu der Schellacklösung soviel zu, bis ein Probeanstrich die gewünschte Farbeintensität zeigt. Die Verwendung koupierter Teerfarbstoffe ist in der Regel die Ursache des trüben und matten Aussehens vieler Brillantlacke, und ist es zweckmäfsig, soviel wie möglich nur solche Teerfarbstoffe zu verwenden, welche sich in Weingeist vollständig oder doch nur mit Hinterlassung eines ganz geringen Rückstandes lösen, solange wenigstens, bis die Unsitte des Koupierens der Teerfarbstoffe verschwunden sein wird. (Mitt. des bayer. Gewerbemuseums 1884. No. 21; Ind.-Bl. **21.** 393.)

Dauerhafte Tinte für Zinkblechetiketten, von L. W. MÖSER. 1 Teil Kupfervitriol und 1 Tl. chlorsaures Kalium werden in der ca. 36 fachen Menge reinen Wassers aufgelöst. Die so gewonnene Tinte hat eine hellblaugrüne Farbe, wird aber auf Zink tiefschwarz. Das Schreiben kann mit einer Gänse- oder Stahlfeder geschehen. Die beschriebenen Zinkplättchen läfst man ca. zwei Minuten abtrocknen und in einem Gefäfs mit reinem Wasser gehörig abspülen. Sie werden dann abgetrocknet und mit einem öligen Lappen überfahren. (Landwirtsch. Ztschr.; D. Ind.-Ztg. **25.** 457.)

Elektrolytische Darstellung von Blei, nach dem Verfahren von KEITH. Hierin hat die Electro-Metall-Refining-Company in Newyork neuerdings wieder Erfolge errungen. Es ist dieser Gesellschaft möglich geworden, fast vollständig reines, von Silber, Antimon, Arsenik und anderen, in den Mineralien enthaltenen Metallen freies Blei herzustellen. Als Bad verwendet Vf. eine Lösung von schwefelsaurem Blei in essigsaurem Natron.

Mit 48 Holzkästen, welche jeder 50 Platten zu 16 kg enthalten, kann man täglich mit 12 P. S. 10 t Blei raffinieren. Das Silber und Gold lagern sich in metallischem Zustande auf der Mousseline ab, womit man die positiven Elektroden umgiebt. Das Arsenik und Antimon oxydieren sich und gehen in die Natronlösung.

In welch vollständiger Weise die Lösung vor sich geht, zeigen die nachstehenden Zahlen:

Gehalt	vor der Elektrolyse	nach der Elektrolyse
Blei	96,36 p. c.	99,9 p. c.
Silber . . .	0,5544 „	0,000 068 „
Kupfer . . .	0,315 „	0 „
Antimon . . .	1,070 „	Spuren
Arsenik . . .	1,22 „	Spuren
Zink und Eisen .	0,4886 „	0 „

(Centralbl. f. Elektrotechnik 1884. Nr. 27; B.- und H.-Ztg. **43.** 512.)

Inhalt: Amthor, C., Nachw. des Caramels 68. — Barth, L., und J. Schreder, Aus Hydrochinon in der Natronschmelze entstehende Körper 53. — Béchamp, A., Über die optische Inaktivität der Baumwollcellulose u. über das Rotationsverm. etc. 53. — Berthelot u. André, Antwort auf Leplay's Prioritätsreklamation 65. — Böttger, Glasversilberung 74. — Brandes, W., und H., Kulturversuche mit Zuckerrüben 67. — Brieger, L., Spaltungsprodukte der Bakterien 60. — Chancel, G., Isomerie der Ketone 51. — Dobbin, L., und O. Masson, Einwirkung von Halogenen auf die Salze von Trimethylsulfin 53. — Egger, E., Unterscheidung von reinem Wein von mit Wasser verdünntem 71. — Fischer, O., u. G. Körner, Chrysanilin 54. — Fodor, J. v., Unters. der Milch 70. — Fridolin, A., Unters. v. Gerbstoffen 62. — Gans u. Co., Darstellung von Naphtolgrün 74. — Göring, Th., Gewinnung von konzentr. Essigsäure 72. — Griffiths, A. B., Eisensulfat als Düngemittel 67. — Gruber, O. v., Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus Nitrosulfosäure 75. — Holthoff, C., Fällung des Mangans mit Brom 67. — Hunt, A. E., Kolorimetrische Bestimm. des chem. gebundenen Kohlenstoffes im Stahl 75. — Japp, F. R., und N. H. J. Miller, Additions- und Kondensationsprodukte von Diketonen und Ketonen 57. — Kayser, R., Darstellung der Brillantlacke 79. — Keith, Elektrolytische Darstellung von Blei 79. — Klinkenberg, W., Reine Saarweine 67. — Kobert, R., Mutterkorn 66. — Koninck, O. de, Brucin 57. — Kügler, K., Suberin aus Quercus Suber 62. — Lacroix, Dekoration von Porzellan 75. — Le Chatelier, Dissociation des Chlorhydrates 50. — Lenz, W., Pfefferpulver 70. — Leplay, H., Vegetation der Zuckerrübe 65; Bildung von Pflanzensäuren in Zuckerrübe und Mais 65. — Levallois, A., Bestimmung der Äther. Öle 68. — Liebermann, L., Milchfettbest. 69. — Meldola, R., β-Asoverbb. 56. — L. W. Möser, Dauerh. Tinte f. Zinkblechetiketten 79. — Pfeiffer, E., Eiweifskörper der Milch u. ihre Best. 70. — Pflüger, E., u. K. Bohland, Best. des Stickstoffes im Harn 67. — Pickering, S. U., Lösungswärme von Kalium- u. Lithiumsulfat 51. — Ramsay, W., und S. Young, Dampfdruck der Essigsäure und Bestimmung des Dampfdruckes von Flüssigkeiten 49. — Richardson, C., Veränderung des Grünfutters beim Aufbewahren 67. — Rössler, C., Dokimastische Bleiprobe auf nassem Wege 67. — Rosenbach, O., Nachw. von Zucker im Harn 68. — Schulze, E., J. Barbieri und E. Bosshard, Zersetzung der Eiweifskörper durch Säuren 58. — Schuschny, H., Das Mehl im Budapester Kleinhandel 71. — Senier, H., Crotonöl 60. — Sobrabji, Khan B. B., Neue Paraffine 51. — Steiner, C. E., Patinabildung 78. — Symonds und Mouchet, Reinigen von Metallgegenständen mittels Säuren 78. — Thoulet, J., Anziehung von gelösten und in Flüssigkeiten untergetauchten Körpern 49. — Tormay, B. v., Unters. des Ausreuter 70. — Volumverlust beim Abkühlen der Bierwürze 72. — Weigelt-Rufach, C., Extraktbestimmung in Weinen 68. — Weselsky, P., und R. Benedikt, Resorcinfarbstoffe 54.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 5. **Chemisches** 4. Februar 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, mehrf. system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Th. Carnelley, *Das periodische Gesetz, angewendet auf gewisse physikalische Eigenschaften anorganischer Körper.* (Philos. Magaz. [5.] **18.** 1—22; Beibl. **8.** 735—38.)

H. B. Dixon, *Die Bedingungen der chemischen Veränderungen in Gasen.* Der Vf. hatte bei Versuchen über die Verteilung des Sauerstoffes zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff bei der Explosion gefunden, dafs ganz trockne Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff nicht unter dem Einflusse eines elektrischen Funkens explodieren, dafs aber eine Spur Wasserdampf genügt, um sie explodierbar zu machen. Börsch hatte dies dadurch zu erklären gesucht, dafs durch den Wasserdampfzusatz der Druck erniedrigt werde. Durch neue Versuche zeigt Vf., dafs diese Erklärung nicht stichhaltig ist, indem bei 760 mm Druck trockne Gase sich nicht, wohl aber feuchte verbinden, und indem der Zusatz einer kleinen Menge von Stickstoff, Kohlensäure etc. ganz ohne Einfluſs ist. Die Rolle des Wasserdampfes besteht darin, dafs er abwechselnden Oxydationen und Reduktionen unterliegt, ähnlich, wie das Stickoxyd in dem Schwefelsäureprozesse.

Die Geschwindigkeit der Fortpflanzung der Explosion wächst mit dem Sättigungsgrade. Mit steigendem Drucke ändert sich bei CO-, O-, H-Gemischen die Verteilung des Sauerstoffes bis zu einem bestimmten Drucke, oberhalb dieses ist sie auch unabhängig von der Gestalt des Gefäſses.

Ein kleiner Unterschied der Anfangstemperatur der Umgebung, bei welcher die Explosion stattfindet, hat einen bedeutenden Einfluſs auf die Reaktionsprodukte. Der entstandene Dampf schlägt sich nämlich auf den Wänden des Gefäſses nieder und kommt so aufserhalb des Wirkungskreises. Ist die Anfangstemperatur hinreichend hoch, um eine Kondensation zu verhindern, so bleibt der Verteilungskoeffizient konstant, solange Wasserstoff im Überschusse vorhanden ist.

Die Versuche ergaben im allgemeinen: Sobald ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit einer zur vollkommenen Verbrennung ungenügenden Menge Sauerstoff explodiert, und zwar bei einer Temperatur, die so hoch ist, dafs keine Kondensation eintreten kann, und der Druck höher, als ein bestimmter ist, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden entgegengesetzten Umwandlungen ein, welches unabhängig von der benutzten Sauerstoffmenge ist, solange diese kleiner ist, als die Hälfte des Wasserstoffes. Unter diesen Bedingungen gilt das Gesetz der Massenwirkung vollkommen für ein System CO_2, CO, H und H_2O. (Proc. Roy. Soc. **37.** 56—61; Beibl. **8.** 788—89.)

3. Anorganische Chemie.

Henry Robinson, *Bestimmung des Atomgewichtes des Cers.* Dasselbe wurde als Mittel zahlreicher Versuche gleich 139,8584 gefunden. (Chem. N. **50.** 251—53. 28. Nov. 1884.)

A. Etard und **G. Bémont**, *Über die Ferrocyanwasserstoffsäure und die Nitroprussiate.* Wird die Ferrocyanwasserstoffsäure im Barometervakuum zum Sieden gebracht, so zersetzt sie sich rasch in Cyanwasserstoff und in eine citronengelbe, krystallinische, dichte Substanz, welche nach dem Waschen mit Wasser und Äther bei der Analyse die Zusammensetzung $Fe(CN)_6FeH_2 + 2H_2O$, ergab; von ihr leitet sich das WILLIAMSON'sche Salz, $Fe(CN)_6FeK_2$, ab. Für die Zersetzung läfst sich die Gleichung:

$$2Fe(CN)_6H_4 + 2H_2O = Fe(CN)_6FeH_2.2H_2O + 6CNH$$

aufstellen.

Erhitzt man die Ferrocyanwasserstoffsäure an der Luft in einer offenen Schale zum Sieden, so soll man nach den Angaben der Autoren Berliner Blau erhalten. Die Vff. erhielten allerdings einen blau gefärbten Niederschlag, welcher aber nicht Berliner Blau war, sondern ein krystallinischer Körper von der Formel $(FeC_2N_2H_2O)_n$.

Dem oben erwähnten Dihydroferrocyanid, $Fe(CN)_6FeH_2$, entspricht ein ammoniakalisches, weniger gesättigtes Derivat als das WILLIAMSON'sche Salz. Die Vff. erhielten ein solches, indem sie in einen mit Barometerschluſs versehenen Apparat eine gemischte Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure und Chlorammonium brachten. Hierbei schlägt sich ein schwefelgelbes Krystallpulver nieder, welches nach dem Waschen und Trocknen an der Luft die Zusammensetzung:

$$Fe(CN)_6Fe(NH_4)H + 3H_2O$$

besitzt. Die Spaltung erklärt sich durch die Gleichung:

$$2Fe(CN)_6H_4 + NH_4Cl = Fe(CN)_6NH_4HFe + 6CNH + HCl.$$

Oxydiert man diese Substanz an feuchter Luft, oder besser, indem man die ursprüngliche Reaktion in einer Schale an offener Luft vornimmt, so erhält man eine krystallinische Substanz, welche die Farbe des Berliner Blau besitzt und die Zusammensetzung:

$$[Fe(CN)_6]_2(NH_4)_2Fe_2 + 6H_2O$$

hat. Für die Oxydation des obigen Salzes läfst sich die Gleichung:

$$2Fe(CN)_6FeNH_4H.3H_2O + O = H_2O + [Fe(CN)_6]_2(NH_4)_2Fe_2$$

aufstellen. Bei 440° verliert dieses Salz $H_2O + CN,NH_4$ (gefunden 29,6, ber. 28,8 p. c.) und hinterläfst ein unlösliches Cyanid, $Fe_4(CN)_{10}$, welches schon in der ersten Note erwähnt worden ist.

Nitroprussidnatrium. Die Konstitution und die Formel dieses Salzes sind vielfach diskutiert, aber noch nicht in endgültiger Weise festgestellt worden. Man nimmt meistens die GERHARDT'sche Formel $Fe(CN)_5Na_2(NO)_1 + 2H_2O$ oder ein Vielfaches derselben an. Wird das Salz auf 440° im Barometervakuum erhitzt, ähnlich wie bei der Methode der Stickstoffbestimmung nach DUMAS, so erreicht die Dissociation, sobald ein Gewichtsverlust von 29,9 p. c. (ber. 30,7) erreicht ist, eine Grenze. Die Zersetzung geschieht nach der Gleichung:

$$Fe(CN)_5Na_2(NO)_1 + 2H_2O = Fe(CN)_4Na_2 + NO + CN + 2H_2O.$$

Die drei Dämpfe, welche hierbei entstehen, wirken aufeinander ein und geben schwarze Produkte, und das zuletzt erhaltene Gas ist ein Gemenge von 51 Volumen NO, 36 Vol. Cy und 13 Vol. N. Das dabei entstehende Ferrosonatriumcyanid enthält 27,3 Fe und 22,5 Na. Diese Zahlen und die erhaltene Ausbeute führen zu der Formel $Fe''(CN)_4Na_2$. Das Ferrosonatriumtetracyanid ist eine isabellfarbige krystallinische Substanz, welche bei Dunkelrotglut kaum verändert wird und bei heller Rotglut etwas Cyan abgiebt; es wird durch Wasser nicht zersetzt und ist darin unlöslich.

Die durch diese Untersuchung festgestellten Reaktionen zeigen, daſs die Hexacyanide oder die gewöhnlichen Ferro- und Ferricyanide, ohwohl sie die zahlreichsten und am besten bekannten sind, für sich allein nicht die einzigen sind. Man hat vielmehr die folgenden Typen:

$$Fe(CN)_6R'_4$$
$$Fe(CN)_5R'_3$$
$$Fe(CN)_4R'_2$$

welche Körpern entsprechen, deren Formeln gleichmäfsig realisierbar sind. (C. r. **99**. 1024—26. [8.*] Dez. 1884.)

Edme Bourgoin, *Über die Löslichkeit des Quecksilberjodides in Wasser und Alkohol.* Bei gewöhnlicher Temperatur löst 1 l Wasser ungefähr 4 cg Quecksilberjodid auf. Die Löslichkeit verdoppelt sich, wenn man das Wasser mit 10 p. c. Alkohol von 90° ver-

mischt. Die Löslichkeit steigt mit der Temperatur. In Alkohol löst sich das Salz um so leichter, je stärker jener ist. (Bull. Paris **42**. 620—22. 20. Dez. 1884.)

4. Organische Chemie.

J. Peter und **O. de Rochefontaine**, *Über die Darstellung von wasserfreiem krystallisierten Zinkacetat.* Gewöhnliches krystallisiertes Zinkacetat wird bei 150° getrocknet und mit der acht- bis zehnfachen Menge wasserfreier Essigsäure eine Stunde lang am Rückflufskühler in gelindem Kochen erhalten. Hierbei löst sich ein Teil auf. Man bringt das Ganze noch siedend heifs auf ein Faltenfilter, wobei man soviel wie möglich den Zutritt der Luft abschliefst, sammelt das Filtrat in einen Ballon, welchen man sofort schliefst und langsam erkalten läfst. Die Wand des Ballons bekleidet sich mit einer reichlichen Decke kleiner oktaëdrischer Krystalle, welche 3—4 mm lang sind. Diese werden abgeprefst und besitzen dann die Zusammensetzung des wasserfreien Zinkacetates. (Bull. Paris **42**. 573—74. 5. Dez. 1884.)

Rudolf Fittig, *Über Laktone und Laktonsäuren* (vgl. **81**. 613; **83**. 402). I. *Über das Butyrolakton und das α-Äthylbutyrolakton von* **Moehsin Beg Chanlaroff**. Zur Gewinnung des Butyrolaktons wurde nach Sonne (Inaug.-Dissertat. Würzburg 1881) verfahren, nämlich aus Äthylenchlorhydrin und Natriumacetessigäther zunächst der Oxäthylacetessigäther (Conrad und Limpach **78**. 532) bereitet und dieser mittels Barythydrat zersetzt, wobei sich neben Bariumacetat und Äthylalkohol das γ-oxybuttersaure Barium bildete. Die aus dem Bariumsalze mit verdünnter Schwefelsäure freigemachte γ-Oxybuttersäure zerfällt beim Erhitzen vollständig in Laktone und Wasser:

$$CH_2(OH) - CH_2 - CH_2 - COOH = \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CO \end{matrix} \Big\rangle O + H_2O.$$

Das *Butyrolakton* ist eine Flüssigkeit, welche bei 202—203° siedet, bei —17° nicht fest wird und den charakteristischen Laktongeruch besitzt. Das Lakton giebt langsam beim Kochen seiner wässerigen Lösung, rascher beim Kochen mit Barythydrat *die Salze der γ-Oxybuttersäure.* Die letztere läfst sich aus ihrem Bariumsalz durch unvollständiges Zersetzen desselben mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther darstellen und ist eine farblose, bei —17° noch nicht fest werdende Flüssigkeit, welche schon beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung auf dem Wasserbade gröfstenteils in Lakton und Wasser zerfällt. Verf. beschreibt ihr Bariumsalz.

Das Butyrolakton verhält sich beim Kochen mit Wasser dem δ-Caprolakton sehr ähnlich; es geht in γ-Oxybuttersäure über, da diese aber beim Kochen ihrer Lösung sich wieder in Lakton und Wasser spaltet, so mufs, wie bei allen Dissociationen, sich ein Gleichgewichtszustand herstellen. Derselbe ist unter den vom Vf. eingehaltenen Versuchsbedingungen erreicht, sobald $^1/_5$ des vorhandenen Laktons in Säure umgewandelt ist. (Vf. wandte auf 0,95 g Lakton 100 ccm Wasser an.)

Das *α-Äthylbutyrolakton* wurde in ähnlicher Weise, wie das Butyrolakton, aus Äthylenchlorhydrin und Natriumäthylacetessigäther dargestellt. Letzteren erhielt der Vf. nach den Angaben von Conrad und Limpach (l. c.); vgl. auch Miller (Lieb. Ann. **200**. 281). Der zunächst entstehende Oxäthyläthylacetessigäther wurde im rohen Zustande mit Barythydrat verseift, das dabei entstehende Salzgemenge mit Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Das nach geeigneter Behandlung des Ätherrückstandes erhaltene *Äthylbutyrolakton* $C_6H_{10}O_2 = CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle CO}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH_2}}$ ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 215° und neutraler Reaktion. Beim Eintauchen der wässerigen Lösung in warmes Wasser bildet sich eine milchige Trübung, bei 80—90° verschwindet dieselbe, und beim Erkalten erscheint sie wieder. Kochen mit kohlensauren Salzen, rascher mit Barythydrat erzeugt die Salze der *α-Äthyl-γ-Oxybuttersäure.* Diese ist eine farblose, bei niederer Temperatur beständige Flüssigkeit. Vf. beschreibt das Barium-, Calcium- und Silbersalz. Auch das Äthylbutyrolakton geht bei längerem Kochen mit Wasser, ähnlich wie das Butyrolakton in die entsprechende γ-Oxysäure über; aber da die α-Äthyl- γ-Oxybuttersäure leichter in Lakton zerfällt, als die γ-Oxybuttersäure, stellt sich hier der Gleichgewichtszustand viel früher, schon nach der Umwandlung einer sehr geringen Menge von Lakton in Säure her. Sehr geringe Mengen Salzsäure verhindern die Umwandlung des Laktons in der Säure beim Kochen mit Wasser vollständig, weil die Oxysäure beim Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure sich vollständig in das Lakton und Wasser spaltet.

II. *Verhalten des Valerolaktons und des Isocaprolaktons gegen Wasser und Jodwasserstoff* von **Moritz Rühlmann** und **Rud. Fittig**. Das Valerolakton zeigt beim Kochen mit Wasser dasselbe Verhalten, wie das Butyrolakton; es geht in Oxyvaleriansäure über. Nach vierstündigem Kochen ist sehr nahe die Grenze der Umwandlung erreicht. Bei der angewandten Verdünnung (6 g Lakton in der sechsfachen Menge Wasser) stellt sich der Gleichgewichtszustand zwischen Lakton und Oxysäure her, sobald 6,6 % des Laktons umgewandelt sind. Unvollständiger noch ist die Umwandlung des Isocaprolaktons in die entsprechende Oxysäure. — Wie qualitative Versuche zeigten, besitzen auch andere Laktone, z. B. das normale Caprolakton, das gleiche Verhalten zu Wasser. Es scheint, daſs die Beständigkeit der γ-Oxysäuren und damit auch die Fähigkeit der Laktone, sich beim Kochen mit Wasser in diese zu verwandeln, mit steigendem Kohlenstoffgehalt rasch abnimmt. Auf den jedesmal eintretenden Gleichgewichtszustand zwischen Lakton und Oxysäure wird aber sehr wahrscheinlich auch die Quantität des vorhandenen Wassers von Einfluſs sein.

Jodwasserstoffsäure (1,67 spez. Gew.) und roter Phosphor wirken erst bei 220—250° auf Valerolakton ein; es wurde neben einem noch nicht analysierten Öl Valeriansäure als Hauptprodukt erhalten. Das Isocaprolakton verhält sich, wie bereits Mielck (**74.** 375; **76.** 373) gezeigt hat, ebenso und liefert als Hauptprodukt Isocapronsäure.

III. *Über das Verhalten des Cumarins, Cumarons und der Orthocumarsäure gegen Bromwasserstoff und Brom* von **Gustav Ebert** (Nachträge zu den Abhandlungen **83.** 403). Verf. beschreibt das bei 150—152° schmelzende *β-Monobromcumarin*, das *α-Dibromcumarin* (Schmelzpunkt 179°) (Perkin, **70.** 675; **71.** 263). Die *Orthocumarsäure* erhält man glatt aus Cumarin und alkoholischer Natronlauge. Sie läſst sich durch Lösen in bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure und Zersetzen der Lösung mit Wasser in Cumarin zurückführen. Eine Schwefelkohlenstoffbromlösung verwandelt die Säure in einen bei ca. 111° schmelzenden Körper, der wenig beständig ist und schon beim Liegen an der Luft Bromwasserstoff abgiebt. Läſst man diesen Körper unter einer Glasglocke neben Kalihydrat bei gewöhnlicher Temperatur so lange liegen, bis die Entwickelung von Bromwasserstoff aufgehört hat, so erhält man bei 177° schmelzende Nadeln, welche sich als *β-Dibromcumarin* erwiesen. Um das *Molekulargewicht der Cumarsäure* festzustellen, unterwarf der Vf. den aus reiner Cumarsäure dargestellten, bei 293° siedenden Methylcumarsäuremethyläther einer Dampfdichtebestimmung im Bleibade nach V. Meyer. Bei zwei Versuchen wurde das spezifische Gewicht 6,78 und 6,25 gefunden, während die Formel $C_{11}H_{22}O_3$ 6,6 verlangt. Die Formel der Cumarsäure darf demnach nicht verdoppelt werden.

Das *Monobromcumaron*, C_8H_5BrO, besitzt einen starken Geruch, schmilzt bei 36° und verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

IV. *Über Melilotsäure und deren Anhydrid*, von **Heinrich Hochstetter**. Um Rückschlüsse auf das Cumarin machen zu können, hielt es Vf. für wichtig, zu untersuchen, ob zwischen dem Cumarin und dem Melilotsäureanhydrid so nahe Beziehungen bestehen, wie die Formeln: $C_6H_4\begin{cases}O\\ CH{=}CH\end{cases}CO$ und $C_6H_4\begin{cases}O\\ CH_2-CH_2\end{cases}CO$ ausdrücken.

Vf. beschreibt zunächst die Darstellung und Reinigung der Melilotsäure und ihres Anhydrids. — Während die δ-Oxycapronsäure schon beim Verweilen im Exsiccator teilweise in ihr Lakton übergeht, ist die Melilotsäure beständiger. Beim Kochen der Säure mit Wasser oder verdünnter Salzsäure war stets die Bildung nur kleiner Mengen ihres Anhydrids nachzuweisen. Auch umgekehrt ist die Umwandlung des Anhydrids in die Säure beim Kochen mit Wasser keine vollständige. Das reine Anhydrid verbindet sich übrigens mit Wasser sehr langsam. Es ist das Verhalten des Anhydrids von dem des Cumarins durchaus verschieden, aber dem des δ-Laktons der Capronsäure auſserordentlich ähnlich, nur ist die Melilotsäure selbst etwas beständiger als die δ-Oxycapronsäure. Bromwasserstoffsäure wandelt die Melilotsäure in ihr Anhydrid um (vgl. oben Ebert, Umwandlung der Orthocumarsäure in Cumarin). — Saugt man mittels eines Luftstromes durch reines auf 170—200° erhitztes Melilotsäureanhydrid Bromdampf hindurch, so erhält man Cumarin. Bei der Einwirkung von Brom auf das Anhydrid in der Kälte bildet sich das *Monobrommelilotsäureanhydrid*, $C_9H_7BrO_2$, welches bei 106° schmilzt und ohne Veränderung auf 180° erhitzt werden kann. Siedendes Wasser führt dasselbe gröſstenteils in *Brommelilotsäure*, $C_9H_9BrO_3$, (Schmelzpunkt 141—142°) über. Beim Schmelzen der letzteren bildet sich das Anhydrid.

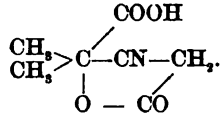
Die glatte Umwandlung des Melilotsäureanhydrids durch Bromwasserstoff in Cumarin macht es auſserordentlich wahrscheinlich, daſs die beiden Körper wirklich in dem nahen, durch die obigen Formeln ausgedrückten Verhältnis zu einander stehen.

V. *Über die Konstitution der Terebinsäure und Teraconsäure* von **Bruno Frost**. Die

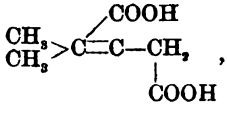
zu den Versuchen verwendete Teraconsäure wurde nach der Vorschrift von ROSER (**83**. 743) hergestellt.

Der *Teraconsäureäthyläther*, $C_6H_8(COOC_2H_5)_2$, bildet sich beim Sättigen der alkoholischen Lösung der Teraconsäure mit Salzsäuregas. Er siedet bei 254—255°. Wasserstoff in statu nascendi wirkt auf die Teraconsäure nicht ein. Konzentrierte Salzsäure und Schwefelsäure wandelt die Teraconsäure in Terebinsäure, quantitativ und ohne Bildung von Nebenprodukten, um. — Leicht erfolgt die Einwirkung des Broms auf Teraconsäure bei Gegenwart von Wasser. Es wurden dabei Krystalle gewonnen, welche bei 151° unter stürmischer Gasentwickelung schmolzen und die Formel $C_7H_9BrO_4$ besafsen. Die gleiche Verbindung erhält man bei Einwirkung von Brom auf eine Lösung der Teraconsäure in wasserfreiem Äther. Wasserstoff in statu nascendi bildet daraus die Terebinsäure zurück, woraus hervorgeht, dafs man es mit der *Monobromterebinsäure* zu thun hat. In gleicher Weise wie Brom wirkt Chlor; die sich dabei bildende *Chlorterebinsäure*, $C_7H_9ClO_4$, schmilzt bei 168° unter Zersetzung; von siedendem Wasser wird sie leicht in Salzsäure und *Terebilensäure* zersetzt. Es ist wahrscheinlich, dafs die Säure mit der β-Chlorterebinsäure ROSER's (l. c.) identisch ist. Auch die Monobromterebinsäure spaltet sich beim Kochen mit Wasser in die Terebilensäure und Bromwasserstoffsäure. Die *Terebilensäure* tritt in zwei Formen auf; aus der ätherischen Lösung scheidet sie sich beim freiwilligen Verdunsten des Äthers in langen Prismen ab; aus Wasser krystallisiert sie in sternförmig gruppierten Prismen, welche matt und porzellanartig aussehen. Die aus beiden Lösungen erhaltenen Krystalle schmelzen bei 168°. Aus einer alkoholischen und ebenso aus einer Lösung in konzentrierter Bromwasserstoffsäure wurden glänzende, bei 162—163° schmelzende Krystalle erhalten. Die Terebilensäure geht, mit Natriumamalgam behandelt, in Terebinsäure über. Beim Erhitzen (vgl. auch ROSER, l. c.) auf 270° zersetzt sich die Terebilensäure zum Teil; unter den Zersetzungsprodukten fand sich eine bei 207—208° siedende Flüssigkeit, die beim Akühlen erstarrte und bei —8° wieder schmolz. Ihre Formel, $C_6H_8O_2$, deutet auf ein Terelakton, welches mit dem von GEISLER (**81**. 613) aus Dibromcapronsäure und Natriumcarbonat dargestellten wahrscheinlich identisch ist.

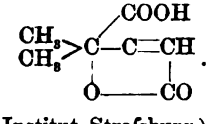
Wenn man die Terebinsäure mit einem grofsen Überschufs einer siedend heifs gesättigten Lösung von Barythydrat in zugeschmolzenen Röhren 10—20 Stunden lang auf 150—170° erhitzt, findet Zerlegung in Aceton und Bernsteinsäure statt: $C_7H_{10}O_4 + H_2O = C_4H_6O_4 + C_3H_6O$ (vgl. auch ROSER, l. c. und GEISLER, l. c.). Diese Spaltung ist nur verständlich, wenn man annimmt, dafs die Terebinsäure die Formel hat:



Für die Teraconsäure ergiebt sich dann als wahrscheinlichser Ausdruck der Konstitution:



und für die Terebilensäure:



(LIEB. Ann. **226**. 322—76. Chem. Institut Strafsburg.)

R. Külz, *Zur Kenntnis der linksdrehenden Oxybuttersäure*. Für die Charakterisierung der aus dem diabetischen Harn dargestellten Oxybuttersäure ist es notwendig, festzustellen, ob und welche Crotonsäure sich bei der Zersetzung dieser Säure bildet, um so mehr, als es auffallend erscheinen mufste, dafs die Oxybuttersäure des Harns, falls sie die β-Verbindung war, β-Crotonsäure liefern sollte (MINKOWSKI **84**. 406. 672; STADELMANN, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. **17**. 441), während sich aus der synthetisch dargestellten β-Oxybuttersäure nach WISLICENUS (LIEB. Ann. **149**. 205) α-Crotonsäure bildet. Die vom Vf. aus diabetischem Harn zuerst dargestellte linksdrehende Oxybuttersäure, Pseudooxybuttersäure (**84**. 553) war mit keiner der bekannten Oxybuttersäuren identifiziert worden, weil sie in ihren Eigenschaften und Salzen mit keiner derselben vollkommen übereinstimmte und sich speziell von der β-Oxybuttersäure, mit der sie am meisten gemein hatte, durch die optische Wirksamkeit, durch das Krystallisationsvermögen

des Zinksalzes und endlich dadurch unterschied, daſs sie nicht mit Wasserdämpfen überging. Daſs ihr die Konstitution der β-Oxybuttersäure zukommt, beweist der Umstand, daſs sie sich in α-Crotonsäure überführen lieſs. Vergleichende Untersuchungen der aus reiner aktiver Oxybuttersäure gewonnenen α-Crotonsäure mit der aus der Oxybuttersäure des Harns erhaltenen Crotonsäure ergaben deren Identität (Schmelzp. der gewonnenen Crotonsäuren = 71,5°).

Ein Einwand, daſs sich zuerst β-Crotonsäure gebildet haben könnte, die dann durch weiteres Erhitzen in die α-Säure übergegangen wäre, was nach HEMILIAN beim Erhitzen der β-Säure auf 180° geschieht (**74.** 294. 804), ist hinfällig, da Vf. alle seine Versuche bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur anstellte. (Arch. exper. Pathol. u. Pharmakol. **18.** 291—95. Physiolog. Instit. Marburg.)

A. Geuther, *Über einige Abkömmlinge des symmetrischen Isodichloräthyläthers (Äthylidenoxychlorids.)* Der symmetrische Isodichloräthyläther (LAATSCH, **83.** 481) liefert mit fein gepulvertem, vorher geschmolzenem wasserfreien Natriumacetat das *Äthylidenoxyacetat*, $C_8H_{14}O_5 = \begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C(-O-C(CH_3)H-C_2H_3O_2)-C_2H_3O_2$, eine farblose Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruche, welche bei +16° das spez. Gewicht 1,071, bei +20° von 1,067 besitzt und zwischen 191—193° destilliert. Kaltes Wasser zersetzt das Acetat bei längerem Schütteln zu Essigsäure und Aldehyd. Mit Natriumpropionat bildet Isodichloräthyläther das *Äthylidenoxypropionat*, $C_{10}H_{18}O_5$, eine farblose, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit vom spez. Gewichte 1,027 bei +26°. Das *Äthylidenoxybutyrat* entsteht bei Anwendung von Natriumbutyrat, hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_5$ und ist eine farblose Flüssigkeit vom spez. Gewichte 0,994 bei +20°. Bleiformiat setzt sich mit dem Äthylidenoxychlorid zu *Äthylidenoxyformiat*, $C_6H_{10}O_5$, um; letzteres ist eine Flüssigkeit von ätherischem und etwas stechendem Geruche und dem spez. Gewichte 1,134 bei +21°. Beim Erhitzen im verschlossenen Rohre auf 150° wird diese Verbindung allmählich unter Abscheidung eines braunen Harzes und Bildung von Kohlenoxyd, Ameisensäure und Aldehyd zersetzt. Das *Äthylidenoxybenzoat*, $C_{18}H_{18}O_5$, aus Natriumbenzoat und Äthylidenoxychlorid, ist ein bei gewöhnlicher Temperatur in feinen farblosen Nadeln krystallisierender Körper. Das *Äthylidenoxysuccinat*, $C_8H_{12}O_5$, in analoger Weise wie die obigen Verbindungen erhalten, ist eine farblose, zähflüssige Substanz, welche sich beim Stehen über Schwefelsäure stetig unter Zurücklassung krystallinischer Bernsteinsäure zersetzt.

Um zu sehen, ob bei der Einwirkung eines Anhydrides einer Säure auf die obigen Verbindungen ein gemischter Äthylidenäther erhalten werden könnte (vergl. RÜBENCAMP **84.** 884), wurde Buttersäureanhydrid mit Äthylidenoxyacetat im verschlossenen Rohre auf 180—190° 24 Stunden lang erhitzt. Es konnten in der Reaktionsmasse Äthylidenoxybutyrat, Essigsäure und das Anhydrid der letzteren nachgewiesen werden. Demnach entsteht also kein gemischter Äthylidenäther, vielmehr findet im wesentlichen eine Verdrängung des Acetyls der Verbindung durch das Butyryl des angewandten Anhydrids unter Bildung von Essigsäureanhydrid statt. Der kohlenstoffreichere Säurerest verdrängt also den kohlenstoffärmeren aus der Verbindung. Auch beim Zusammenbringen von Natriumacetat und -butyrat mit Äthylidenoxychlorid wurde nicht das gewünschte Äthylidenacetobutyrat, sondern ein Gemenge von Äthylidenacetat und Äthylidenbutyrat erhalten. Das Essigsäureanhydrid vermag aus dem Äthylidenoxybutyrat Buttersäureanhydrid nicht zu bilden; es bleibt im wesentlichen ohne Einwirkung auf dasselbe. Beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid auf Äthylidenoxyformiat scheint unter Bildung von Kohlenoxyd eine tiefere Zersetzung stattzufinden. (LIEB. Ann. **226.** 223—31. 30. Sept. 1884. Jena.)

E. J. Jones, *Über das Verhalten der α-Methylpropyl-β-Oxybuttersäure beim Erhitzen.* Nach H. SCHNAPP (**78.** 50; **80.** 116) spaltet sich die freie α-Diäthyl-β-Oxybuttersäure bei höherer Temperatur glatt in Äthylaldehyd und Diäthylessigsäure. Vf. unternahm es, das Verhalten der α-Methylpropyl-β-Oxybuttersäure bei höherer Temperatur zu studieren.

Zu diesem Zwecke führte Vf. zunächst den Acetessigäther durch Natriumäthylat und Propyljodür in den Propylacetessigäther über und erhielt aus dem Natriumpropylacetessigäther mittels Methyljodid in lebhafter Reaktion den *Methylpropylacetessigäther*, $C_{10}H_{18}O_3$, eine ölige, bei 215—217° siedende Flüssigkeit, welche er in alkoholischer Lösung mittels Natriumamalgam behandelte. Dabei wurden die Natriumsalze der α-Methylpropyl-β-Oxybuttersäure und Propylmethylessigsäure erhalten. Um die Säuren zu trennen, blieb nichts übrig, als dieselben im freien Zustande abzuscheiden und aus ihnen mittels unlöslicher Carbonate krystallisierbare Salze darzustellen.

Zu diesem Behufe wurde eine konzentrierte wässerige Lösung der Natriumsalze mit Schwefelsäure übersättigt und die Säuren mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinter-

liefs nach dem Abdunsten ein Öl, das selbst bei —18° nichts Festes abschied. Beim Erwärmen des Öles mit Wasser und den Carbonaten des Bariums, Calciums und Zinks entstanden leicht die in Wasser löslichen neutralen Salze, von denen nur das Zinksalz krystallisiert erhalten werden konnte. Dasselbe wurde umkrystallisiert und lieferte bei der Analyse die für das α-methylpropyl-β-oxybuttersaure Zink:

$$(CH_3—CH(OH).C\overset{C_2H_5}{\underset{CH_3}{}}.CO_2)_2Zn,$$

erforderlichen Zahlen.

Versuche, auch andere Salze in zur Analyse genügend reinem Zustande herzustellen, gelangen nicht. Aus dem Zinksalze wurde mit Schwefelsäure die freie Säure abgeschieden, mit Äther aus der Flüssigkeit ausgeschüttelt und die nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende α-Methylpropyl-β-Oxybuttersäure der trocknen Destillation unterworfen. Bei 170° begann die Zersetzung der Säure. Es destillierte Äthylaldehyd über, während eine hoch siedende Säure im Zersetzungskölbchen zurückblieb, welche sich als Methylpropylessigsäure erwies. Dadurch ist erwiesen, dafs sich die α-Methylpropyl-β-Oxybuttersäure beim Erhitzen analog der α-Diäthyl-β-Oxybuttersäure zersetzt. Neben diesen Produkten wurde noch ein geringer Rückstand erhalten, der ohne Zweifel aus Ätheranhydriden der α-Methylpropyl-β-Oxybuttersäure bestand.

Bei der Reduktion des Methylpropylacetessigäthers mit Natriumamalgam wird trotz sorgfältigen Neutralisierens mit Schwefelsäure durch das entstehende Natriumhydrat ein Teil in gewöhnlicher Weise gespalten, so dafs neben essigsaurem und methylpropylessigsaurem Salze stets etwas Natriumcarbonat und Methylpropylaceton *(Methyl-α-sekundär-Pentylketon)* entsteht. Wird Methylpropylacetessigäther mit verdünnter alkoholischer Kalilauge lange gekocht, so erhält man dieses Keton, $CH_3.CO.CHCH_3.C_3H_7 = C_7H_{14}O$, als eigentümliches, pfeffermünzartig riechendes Öl vom Siedepunkte 142—147° neben Methylpropylessigsäure (Siedep. 192—194°.) Lieb. Ann. **226**. 287—94. 8. Okt. 1884. Univers.-Laborat. Würzburg.)

Richard Anschütz, *Über Traubensäure aus Fumarsäure und die Calciumsalze der vier isomeren Weinsäuren.* Vf. wies auf chemischem Wege nach, dafs die Traubensäure aus Fumarsäure, die krystallographisch identisch ist mit der gewöhnlichen Traubensäure, sich wie diese letztere mittels des Natriumammoniumsalzes in Links- und Rechtsweinsäure zerlegen läfst. Auch gelang es, diesen chemischen Nachweis durch krystallographische Messungen noch zu bestätigen.

Was die Calciumsalze der vier isomeren Weinsäuren anbetrifft, ergab sich, dafs das traubensaure Calcium immer in nadelförmigen prismatischen Kryställchen sich abscheidet, die vier Moleküle Krystallwasser enthalten. Es gelang ferner dem Vf., die Bedingungen festzustellen, unter denen man mit ziemlicher Sicherheit das inaktiv weinsaure Calcium in mefsbaren Krystallen erhalten kann. Dasselbe besitzt die Formel $C_4H_4O_6Ca + 3H_2O$. Rechts- und linksweinsaures Calcium, $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$, stimmen in der Zusammensetzung mit dem traubensauren Calcium überein, sind aber leichter löslich in Wasser, als das letztere Salz, welches sich beim Vermischen kalt gesättigter Lösungen der beiden ersteren Salze als allmählich entstehender Niederschlag abscheidet. Man erhält das links- und rechtsweinsaure Calcium leicht in mefsbaren Krystallen, wenn man die vom Vf. gegebene Vorschrift zur Darstellung der Krystalle des inaktiv weinsauren Calciums genau befolgt. (Lieb. Ann. **226**. 191—201. 1. Sept. 1884. Bonn.)

Johannes Wislicenus, *Neue Reaktionen des Dichloräthers.* I. *Einwirkung von Zink auf Dichloräther.* Die Produkte der Zersetzung des Dichloräthers durch *Zink*, resp. durch das bald in beträchtlichen Mengen entstandene *Chlorzink*, sind im wesentlichen aufser letzterem: Chlorwasserstoff, Chloräthyl, Äthylalkohol, Monochloraldehyd und das Kondensationsprodukt $C_8H_{16}Cl_2O_3$ des letzteren, nebst einem in Weingeist löslichem Harz, welches noch Chlor enthält, indessen nicht von etwelcher konstanter Zusammensetzung zu erhalten war. Bei hohem Kohlenstoffgehalt ist es wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener, unter Austritt der Hauptmengen des Chlors und der Äthylgruppen, sowie beträchtlicher Quantitäten von Sauerstoff und Wasserstoff entstehender hochmolekularer Kondensationsprodukte.

II. *Einwirkung von Zink auf Dichloräther bei Gegenwart von Wasser.* Mit ganz gleicher Heftigkeit wie bei Anwesenheit des Wassers, wirkt auch das Zink bei Abwesenheit desselben auf Dichloräther ein. Nach der durchgeführten Untersuchung sind als primäre Produkte der Einwirkung des Zinkes auf Dichloräther bei Anwesenheit von Wasser anzusehen: Äthylaldehyd, Äthyläther, Monochloraldehyd und Äthylalkohol (die beiden letzten sind auch Produkte der allerdings langsam verlaufenden Zersetzung durch Wasser allein). Neben diesen in grofsen Mengen auftretenden Körpern noch wahrschein-

lich, und in weit kleineren Quantitäten: Crotanaldehyd (in geringer Menge, aus Äthylaldehyd gebildet), Chloracetal (als Produkt der Einwirkung von Alkohol auf Dichloräther) und als Oxaldehyd (?), Betaoxychloräther und Chloräthylidenäthylatoxyd (die letzten drei als Produkte der Wirkung des Wassers auf Dichloräther bekannt). (Lieb. Ann. **226**. 261—281. 8. Oktober. Universitäts-Laboratorium, Würzburg.)

Karl Ulsch, *Zersetzung des Chlorkohlensäureesters durch Chlorzink.* Nachdem durch besondere Versuche nachgewiesen war, daſs der zwischen Chlorkohlensäureäther und Chlorzink ablaufende Vorgang zu den katalytisch bezeichneten gehört, d. h. daſs groſse Quantitäten des Esters schon durch unverhältnismäſsig geringe Mengen Chlorzink vollständig zersetzt werden, wurde die Aufklärung des Verlaufes der Reaktion durch quantitative Versuche und durch nähere Untersuchung der gebildeten Produkte angestrebt. Es waren bei der Einwirkung von Chlorzink auf Chlorkohlensäureester folgende Mengen Kohlensäure- und Salzsäuregas ausgetreten:

Dem Gewichte nach				auf je 100 Mol. Ester	
CO_2	HCl			CO_2	HCl
I. 0,7136 g	0,1679 g aus	1,925 g des Esters	I.	91,2 Mol.	25,9 Mol.
II. 0,9660 g	0,2951 g aus	2,880 g „	II.	82,7 „	30,5 „

In dem Reaktionskolben befanden sich Patrikeln unveränderten Chlorzinks neben einer zähflüssigen Masse; auf Wasserzusatz ging bis auf ein leichtes, angenehm riechendes Öl alles ($ZnCl_2$) in Lösung. Das Öl erwies sich als Kohlensäureäther, welcher wahrscheinlich schon im Chlorkohlensäureäther von vornherein enthalten war.

Unter den Spaltungsprodukten fanden sich noch Chloräthyl und Äthylen. Der Vorgang kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$a\,CO.Cl.OC_2H_5 = a\,CO_2 + b\,C_2H_5Cl + (a-b)\,HCl + (a-b)\,C_2H_4,$$

wobei das Verhältnis von a : b wahrscheinlich von der Schnelligkeit des Ablaufes der Zersetzung und der dabei eintretenden Temperaturerhöhung, und damit auch von der relativen Menge wirkenden Chlorzinks abhängt. Die katalytische Wirkung des Chlorzinks auf Chlorkohlensäureäther wird man sich so vorzustellen haben, daſs sich beide zunächst unter Austritt von Chloräthyl, resp. Äthylen und Chlorwasserstoff nach folgender Gleichung umsetzen:

$$a\,CO{<}^{Cl}_{OC_2H_5} + a\,Zn{<}^{Cl}_{Cl} = a\,CO{<}^{Cl}_{O-ZnCl} + b\,C_2H_5Cl + (a-b)\,(C_2H_4+HCl)$$

und das gebildete Monochlorzinkchlorocarbonat sofort in Kohlensäure und Chlorzink zerfällt:

$$CO{<}^{Cl}_{OZnCl} = CO_2 + ZnCl_2,$$

worauf letzteres neue Quantitäten des Chlorkohlensäureesters in analoger Weise verändert. (Lieb. Ann. **226**. 281—86. 8. Okt. 1884. Univ.-Laborat. Würzburg.)

Wilh. Fossek, *Über Oxyphosphinsäuren. 1. Abhandlung.* In einer vorläufigen Notiz (**84**. 454) hat Vf. die Mitteilung gemacht, daſs die Aldehyde mit Phosphortrichlorid ölige Produkte geben, welche beim Behandeln mit Wasser unter Bildung phosphorhaltiger organischer Säuren zersetzt werden. Durch die weitere Untersuchung haben sich diese Säuren als Verbindungen erwiesen, welche den Phosphinsäuren, wie sie A. W. Hofmann (Ber. **5**. 104; **6**. 303) durch Oxydation der Phosphine mittels Salpetersäure erhielt, sehr nahe stehen und um ein Atom O reicher sind, als diese; Vf. nennt sie deshalb Oxyphosphinsäuren.

Behufs der Darstellung wird ein Molekül Phosphortrichlorid in vier Moleküle des betreffenden Aldehyds anfangs tropfenweise, später rascher, unter Umschwenken des Kolbens und guter Kühlung einflieſsen gelassen. Hierdurch entsteht zunächst das erwartete ölige Zwischenprodukt, über dessen Natur etwas Genaueres nicht festgestellt werden konnte. Dasselbe raucht an der Luft stark und reagiert mit wenig Wasser unter explosionsartigem Ausstoſsen von Salzsäure und groſser Erhitzung. Versetzt man das Öl mit viel (circa der zwanzigfachen Menge) Wasser, so sinkt es zuerst unter, löst sich aber bald unter Erwärmen, und es entstehen zwei Schichten — eine wässerige und eine auf dieser schwimmende, meist gefärbte, ölige.

Die obere ölige Schicht besteht aus Aldehyd, in welchem eine kleine Menge eines mit Wasserdampf schwerer flüchtigen Öles, welches weder Phosphor noch Chlor enthält und wohl ein Kondensationsprodukt sein dürfte, gelöst ist. Sie wird durch Abheben und Filtration durch ein nasses Filter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und beträgt

nahezu zwei Drittteile der in Verwendung genommenen Aldehydmenge. Dafs der Aldehyd, der auf diese Weise wieder zurückgewonnen wird, in dem ersterwähnten öligen Zwischenprodukt nicht schon frei als solcher vorhanden, sondern darin gebunden war und erst durch die Einwirkung des Wassers aus seiner Bindung frei wurde, geht daraus hervor, dafs dieselbe Abscheidung auch bei einem Produkte statt hat, welches sich durch einige Tage im evakuierten Raum befand, während Kohlensäureblasen dasselbe durchströmten. Nur beigemengter Aldehyd würde auf diese Weise gewifs entfernt worden sein.

Die wässerige Lösung enthält die dem angewandten Aldehyd entsprechende Oxyphosphinsäure, sowie Salzsäure, welche — wie schon früher erwähnt — in grofser Menge bei der Zersetzung des Zwischenproduktes durch Wasser frei wird, in Lösung. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade bleibt, wenn die Trennung von der oberen Schicht sorgfältig geschah, die Oxyphosphinsäure als weifser krystallinischer Kuchen zurück. Die Ausbeute an solcher roher Oxyphosphinsäure beträgt 80 % von der theoretisch (auf 1 PCl_3, 1 Aldehyd) zu erwartenden Menge.

Die Oxyphosphinsäuren, durch Eindampfen der wässerigen Lösung gewonnen, sind von deutlich krystallinischem, wallratähnlichem Aussehen und an der Luft vollkommen beständig. Sie lösen sich in Ammoniak, Kalilauge, Wasser, Äther, Alkohol und Eisessig, sind fast unlöslich in Benzol und Chloroform. Die wässerige Lösung besitzt einen angenehmen, rein sauren Geschmack und rötet blauen Lackmus intensiv. In der Hitze und mit Wasserdampf sind diese Säuren nicht flüchtig. Gegen ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung üben sie auch in der Wärme keine reduzierende Wirkung.

In dieser Weise hat der Vf. zunächst die *Oxyisoamylphosphinsäure* $C_5H_{13}PO_4$ dargestellt. Sie bildet Krystalle des monosymmetrischen Systems, welche von ZEPHAROVICH gemessen wurden; Schmelzpunkt 183—184°. Folgende Salze wurden dargestellt: saures Bariumsalz, $(C_5H_{12}PO_4)_2Ba$, neutrales Bariumsalz, $C_5H_{11}PO_4Ba + 2H_2O$, ebenso das neutrale und das saure Calciumsalz, ferner das neutrale Silbersalz $C_5H_{11}PO_4Ag_2$, das neutrale Bleisalz $C_5H_{11}PO_4Pb$ und ein hygroskopisches Ammonsalz. Von den vier Sauerstoffatomen, welche das Molekül der Säure enthält, sind also nur zwei als saure Hydroxylgruppen vorhanden, woraus sich die zweibasische Natur der Säure ergiebt.

Um die Struktur derselben zu erforschen, hat der Vf. noch das Verhalten zu Phosphorpentachlorid, zu Kalilauge, zu Kaliumpermanganat, sowie bei der trockenen Destillation untersucht und kommt zu dem Schlufs, dafs nur die Formel $C_4H_9-C(OH)H-P\langle^{(OH)_2}_{O}$ zulässig ist. Durch Kaliumpermanganat wird das Molekül der Säure in Valeraldehyd und phosphorige Säure gespalten:

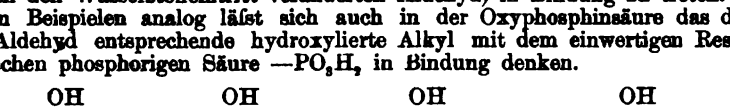
$$C_4H_9-C(OH)H-P\langle^{(OH)_2}_{O} + O = C_4H_9-COH-H_3PO_3$$

und bei der trockenen Destillation tritt die Zerreifsung des Moleküls in derselben Weise ein, wobei sich aber die phosphorige Säure weiter in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erfolgt der Ersatz der drei im Molekül vorhandenen Hydroxylgruppen durch Chlor: $C_4H_9-CClH-PCl_2O$.

Die Oxyphosphinsäuren gleichen in ihrer Zusammensetzung den additionellen Verbindungen der Aldehyde mit Natriumdisulfit, Blausäure und Ammoniak. Indem diese Körper ein Wasserstoffatom an den Aldehydsauerstoff abgeben, wird es den einwertigen Resten —CN, $-SO_3Na$ und $-NH_2$ möglich, mit der nunmehr hydroxylierten Alkylgruppe (dem durch den Wasserstoffeintritt veränderten Aldehyd) in Bindung zu treten.

Diesen Beispielen analog läfst sich auch in der Oxyphosphinsäure das dem angewandten Aldehyd entsprechende hydroxylierte Alkyl mit dem einwertigen Rest der unsymmetrischen phosphorigen Säure $-PO_3H_2$ in Bindung denken.



Von diesem Gesichtspunkte aus war es naheliegend, den Versuch zu machen, ob nicht beim Zusammenbringen von Aldehyd mit phosphoriger Säure oder deren Salzen direkt diese Verbindung entstünde. Der Versuch gab ein negatives Resultat. In derselben Weise hat der Vf. auch die *Oxyisobutylphosphinsäure* $C_3H_7-C(OH)H-P\langle^{(OH)_2}_{O}$ aus Isobutyraldehyd und Phosphortrichlorid dargestellt. Sie bildet eine wallratartige krystallinische Masse, wenn sie durch Eindampfen der wässerigen Lösung erhalten wird,

und krystallisiert aus schwach alkoholischer Lösung bei freiwilligem Verdunsten in schön ausgebildeten Formen des rhombischen Systems, welche ebenfalls von ZEPHAROVICH gemessen wurden. Es wurde das neutrale und saure Barytsalz dargestellt und analysiert. (Monh. f. Chem. **5**. 627—642. [6.*] Nov. 1884, Wien, LIEBEN's Laborat.)

Hugo Schiff und **C. Parenti**, *Über Äthylenamidobenzoesäuren.* Wird eine mit Äthylenbromür vermischte, heifs gesättigte alkoholische Lösung von Metamidobenzoesäure einen Tag lang am Rückflufskühler gekocht, so erhält man eine Reaktionsmasse, aus der Wasser viel Bromwasserstoffsäure und etwas freie Amidobenzoesäure auszieht; der in Wasser unlösliche Anteil wird aus Alkohol fraktioniert umkrystallisiert, wobei man zuerst einen gelben, auch bei 300° nicht schmelzenden Körper, und weiterhin ein farbloses Krystallpulver, das bei 222—225° schmilzt, erhält. Diese letztere Verbindung erwies sich als die *Äthylendibenzamsäure*, $C_2H_4<^{NHC_6H_4COOH}_{NHC_6H_4COOH}$, deren Kupfersalz mit 1 Mol. Wasser krystallisiert.

Die bei 300° nicht schmelzende, in allen Lösungsmitteln weit weniger lösliche, zuerst bei der fraktionierten Krystallisation abgeschiedene Verbindung ist ebenfalls eine schwache Säure und ihrem Verhalten nach ebenfalls eine Äthylenamidobenzoesäure, aber jedenfalls eine viel kondensiertere. Die Zahlen stimmen auf die Verbindungen:

$$4C_7H_7NO_2 + 3C_2H_4Br_2 - 6HBr \text{ und } 10C_7H_7NO_2 + 9C_2H_4Br_2 - 18HBr.$$

Bei Behandlung der Äthylendibenzamsäure mit Jodäthyl erhält man eine bei 98—100° schmelzende Verbindung, deren Analyse zu der Formel einer vierfach äthylierten Äthylendiäthyldibenzamsäure führte:

$$C_2H_4\begin{cases} N<^{C_2H_5}_{C_6H_4CO_2.C_2H_5} \\ N<^{C_2H_5}_{C_6H_4CO_2.C_2H_5} \end{cases}.$$

Die Amide der Äthylenamidobenzoesäure können erhalten werden, wenn man konzentrierte alkoholische Lösungen der Amidobenzamide mit Äthylenbromür kocht. Die Reaktion erfolgt leichter, als mit der Amidobenzoesäure, aber die Flüssigkeit färbt sich. Wasser zieht aus dem Reaktionsprodukte eine gröfsere Menge des bromwasserstoffsauren Amidobenzamides aus. Der in Weingeist und leicht auch in Eisessig lösliche gefärbte Rückstand enthält auch in diesem Falle wenigstens zwei Äthylenderivate, die sich durch ihre ungleiche Löslichkeit voneinander trennen lassen, die aber bis jetzt noch nicht analysiert worden sind.

Weder die Äthylenamidobenzoesäuren, noch ihre mittels des Amidobenzamids dargestellten Amide geben mit Furfurollösung jene prachtvoll rote Färbung, welche die Amidobenzoesäuren und ihre Amide hervorbringen. (LIEB. Ann. **226**. 243—48. 8. August 1884. Florenz.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

H. Bungener, *Über das Degenerieren der Bierhefe.* (Bull. Paris **42**. 567 — 73. 5. Dez. 1884.)

M. Nencki und **N. Sieber**, *Untersuchungen über den Blutfarbstoff.* I. Die Darstellung und Zusammensetzung der Häminkrystalle und des Hämins. — Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, Zinn und Salzsäure auf Hämin und Hämatin. — Die Beziehungen des Blutfarbstoffes zu den Gallenfarbstoffen (vgl. Ber. Chem. Ges. **17**. 2267 bis 2276.) (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm. **18**. 400—22. Aug. 1884. Bern.)

G. Bunge, *Analyse der anorganischen Bestandteile des Muskels.* Der Vf. veröffentlicht zwei Analysen, die eine von fettfreiem, die andere von fettreichem Rindfleische. 1000 Tle. frisches Muskelfleisch enthalten:

	Fettfreies Rindfleisch	Fettreiches Rindfleisch
Kali	4,654	4,160
Natron	0,770	0,811
Kalk	0,086	0,072
Magnesia	0,412	0,381
Eisenoxyd	0,057	—
Phosphorsäure, P_2O_5	4,671	4,580
Chlor	0,672	0,709
Schwefelsäure, präformiert, SO_3	—	0,010
Gesamtschwefel	—	2,211

In bezug auf den Stoffwechsel bei Fleischnahrung scheint es beachtenswert, dafs die Menge der Schwefelsäure, welche aus der Spaltung und Oxydation der Muskelalbuminate hervorgehen kann, allein ausreicht, alle basischen Bestandteile des Muskels zu sättigen, was der Vf. durch Rechnung nachweist. Von dem Schwefel der Nahrung erscheint in der That der gröfste Teil als Schwefelsäure im Harn (nach des Vf's. Versuchen bis 85 p. c.). Aufser der Schwefelsäure enthält der Muskel von elektronegativen Bestandteilen noch die bedeutende Menge Phosphorsäure und Chlor. Dem Organismus stehen jedoch vielfache Mittel zu Gebote, das Auftreten freier Mineralsäuren zu verhindern: die Bildung von Ammoniak, Kreatinin, unterschwefliger Säure (beim Fleischfresser und beim fiebernden Menschen) gepaarten Schwefelsäuren. (Ztschr. physiol. Chem. **9**. 60—62. November [5. Sept.] 1884.)

Albert R. Leeds, *Über die Zusammensetzung und Analyse der Frauenmilch.* (Chem. N. **50**. 263—67. 280—81. 289—91 u. folgde.; Journ. Amer. Soc. **6**. 252—79.)

M. Siewert, *Über den Grad der Milchentrahmung durch Zentrifugen verschiedener Systeme.* (Landw. Vers.-Stat. **31**. 159—63.)

H. Bretet, *Über die Rhodanharne.* MALLAT hat kürzlich in der Société des sciences médicales zu Gannat mitgeteilt, dafs der Körper im Harn, welcher unter gewissen Umständen eine Lösung von Eisenchlorid intensiv rot färbt, nicht Aceton, sondern Rhodankalium ist. Der Vf. hat diese Meinung anfangs geteilt, da die Entstehung von Kaliumsulfocyanat durchaus nicht gelungen ist, allein es ist viel natürlicher, das Vorkommen von Ammoniumsulfocyanat anzunehmen. Dasselbe kann sich z. B. bei Diabetikern leicht bilden, da diese ihre Gewebe verbrennen, welche immer schwefelhaltig sind. Der Verf. giebt dies nur als eine Hypothese, welche noch durch keine Versuche gestützt worden ist. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **10**. 350—51. Nov. 1884.)

G. Bunge, *Über die Assimilation des Eisens.* Neuere Untersuchungen haben ergeben, dafs das Eisen, welches die Ärzte den Chlorotischen eingaben, damit sie daraus Hämoglobin bilden, zum Glück für die Patientinnen, gar nicht resorbiert wird. Gelangen Eisensalze ins Blut, so treten, wie Tierversuche gezeigt haben, Vergiftungserscheinungen ein, ähnlich denen der Arsenwirkung. Es stellt sich hiernach die Frage: In welcher Form wird unter normalen Verhältnissen das Eisen resorbiert und assimiliert? Woraus bildet sich das Hämoglobin?

Zur Beantwortung dieser Frage hat der Vf. die Eisenverbindungen der Milch und des Eidotters untersucht.

Hieraus hat sich ergeben, dafs beide Substanzen das Eisen weder als Eisensalz, noch als Eisenalbuminat, snndern in Form einer wirklichen organischen Verbindung enthalten.

Es ist dem Vf. gelungen, die Verbindung zu isolieren, und er beschreibt das hierzu nötige Verfahren genauer. Ganz dasselbe läfst sich auch von den wichtigsten vegetabilischen Nahrungsmitteln, den Cerealien und Leguminosen, sagen, und der Vf. glaubt deshalb schon jetzt den Satz aussprechen zu dürfen: Unsere Nahrung enthält keine anorganischen Eisenverbindungen. Das Eisen findet sich darin nur in Form komplizierter organischer Verbindungen, die durch den Lebensprozefs der Pflanze erzeugt werden. In dieser Form wird das Eisen resorbiert und assimiliert, und aus dieser Verbindung bildet sich das Hämoglobin.

Hiermit scheint nun die Thatsache in Widerspruch zu stehen, dafs die anorganischen Eisenpräparate bei Chlorotischen in der That die Hämoglobinbildung befördern. Wenigstens ergiebt sich dies aus den langjährigen Erfahrungen und der Übereinstimmung aller Ärzte in dieser Frage. Der Vf. glaubt, die Lösung dieses Widerspruches in der Annahme zu finden, dafs die anorganischen Eisensalze in irgend einer Weise die organischen Eisenverbindungen vor der Zersetzung im Darme, also vor der Abspaltung des Eisens, bewahren. (Ztschr. physiol. Chem. **9**. 49—59. Nov. [5. Sept.] 1884.)

Alexander Auerbach, *Über die Säurewirkung der Fleischnahrung.* Die vom Vf. angestellten Versuche führten zu dem Ergebnisse, dafs durch Fütterung mit sauren phosphorsauren Salzen dem Organismus des Fleischfressers eine erhebliche, und zwar der eingeführten Salzquantität äquivalente Menge Ammoniak entzogen wird. Sie thun somit auch dar, dafs die hauptsächlich aus phosphorsauren Alkalien bestehenden Salze des Fleisches nichts dazu beitragen, die aus der Fleisch-, resp. Eiweifsnahrung anderweitig entstehenden Säuren zu neutralisieren. Die Fleischnahrung enthält demnach kein Korrigens für die Säurewirkung, die der aus jener entstehenden Schwefelsäure etc. zukommt, wie dies bei der Pflanzennahrung mit ihrer fast durchgängig alkalischeren Asche der Fall ist. (VIRCHOW's Arch. f. pathol. Anatom. und Physiol. **98**. 512—26. Chem. Labor. des path. Inst. zu Berlin.)

Georg Hoppe-Seyler, *Über die Wirkung des Phenylhydraxins auf den Organismus.* Aus den von dem Vf. mitgeteilten Versuchen ergiebt sich, dafs sowohl das reine Phenyl-

hydrazin als seine salzsaure Verbindung Tiere in ziemlich geringer Dosis tötet unter den Erscheinungen einer weitgehenden Blutzersetzung mit konsekutiver Hämaturie. Das Gift wirkt stärker unter die Haut injiziert, als vom Magen aus. Es genügen 0,05 g salzsaures Phenylhydrazin unter die Haut injiziert, 0,5 g vom Magen aus, um ein mittelgrofses Kaninchen zu töten. Die Wirkung auf das Blut tritt nur bei Anwesenheit von Sauerstoff in demselben auf und besteht in der Bildung eines charakteristischen, bisher nicht bekannten Farbstoffes mit scharfem Absorptionsstreifen, der jedoch sehr leicht in eine andere, nicht durch scharfe Absorption des Spektrums gekennzeichnete Substanz übergeht. Das reine Phenylhydrazin wirkt vermöge seiner alkalischen Eigenschaften anders, als das neutrale salzsaure Salz, indem es aus Hämoglobin bei Ausschlufs von Sauerstoff *Hämochromogen* bildet. (Ztschr. physiol. Chem. **9**. 34—39. Nov. [16. Aug.] 1884. Strafsburg.)

E. Hess und **B. Luchsinger**, *Toxikologische Beiträge.* Die Abhandlung enthält Versuche über die Wirkung der Kalisalze, des Kupfers, Chlorals, Alkohols, Thalliums, Quecksilbers, Platins und Coniins. (PFLÜGER's Archiv **35**. 174—198. Physiolog. Laborator. d. Tierarzneischule zu Bern.)

W. Nicati und **M. Rietsch**, *Geruch und toxische Wirkungen der Fäulnisprodukte des Kommabacillus.* Die Reinkulturen des Kommabacillus besitzen einen charakteristischen Geruch, welcher nicht faulig ist, sondern im Gegenteil etwas Ätherartiges hat; es ist derselbe Geruch, welchen die Entleerungen der Cholerakranken im Anfang besitzen, besonders wenn man dieselben einige Tage in einem feuchten Raum bei 25—30° stehen läfst. Die Vff. haben Bakterienkulturen in Fleischbrühe oder in Nährgelatine, welche mindestens acht Tage alt waren, durch ein PASTEUR'sches Filter von ihren Bakterien befreit und die so erhaltene Flüssigkeit Hunden direkt ins Blut (Jugulan- und Cruranvene) gespritzt. In einigen Fällen trat Erbrechen und später wieder Herstellung ein, in anderen Fällen starben die Tiere unter im Original näher angegebenen Symptomen. Einspritzungen derselben Flüssigkeit unter die Haut waren ohne Wirkung, und ebenso erwiesen sich die von frischen Kulturen abfiltrierten Flüssigkeiten als inaktiv. (C. r. **99**. 928—929. [24.*] Nov. 1884.)

Pistor, *Dritter Generalbericht über das Medizinal- und Sanitätswesen der Stadt Berlin im Jahre 1882* (Berlin 1884.) Wir geben nur einiges aus dem Kapitel über: *Sanitätspolizeiliche Maſsnahmen bezüglich des Verkehres mit Nahrungs- und Genufsmitteln* hier wieder. Der Aschengehalt der 109 untersuchten Griessorten schwankte zwischen 0,37 bis 1,04 p. c., derjenige von 421 Mehlproben zwischen 0,36—1,18, und der Feuchtigkeitsgehalt der letzteren zwischen 9,6—17,10 p. c. 200 Brotproben lieferten eine zwischen 0,71 bis 2,83 p. c. liegende Aschen- und zwischen 9,0—22,5 liegende Feuchtigkeitsmenge. Bei 639 Butterproben betrug der Gehalt an nicht flüchtigen Fettsäuren 85,0—89,94 p. c.

Von Kaffeesurrogaten wurde Gesundheitskaffee (123 Proben) (Aschengehalt 2,90 bis 10,70 p. c.), und Cichorie (161 Proben) (Aschengehalt 5,03—18,13 p. c., Feuchtigkeit 5,60 bis 20,7 p. c.) untersucht. Von den Proben des Gesundheitskaffees mufsten 31 bemängelt werden, weil die Gemische aus nicht sorgfältig gereinigten Wurzeln bestanden, Kakaoschalen enthielten, sehr hohen Aschengehalt hatten, oder in mehreren Fällen, weil das Fabrikat sich in bleihaltigen Umhüllungen befand.

38 Proben Cichorie waren namentlich wegen mehr als 12 p. c. bis über 18 p. c. Aschengehalt nicht probemäfsig, weil daraus die Verwendung unreiner sandiger Rohmaterialien hervorging.

In 237 Teesorten fand sich ein von 4,85—8,77 p. c. schwankender Aschengehalt und eine zwischen 26,40—42,20 p. c. liegende Extraktmenge; 30 Proben mufsten wegen Beimengung fremder Blätter, ausgezogener Teeblätter, zu starker künstlicher Färbung etc. bemängelt werden.

Unter 61 Proben Chokolade (Chokoladen- u. Suppenpulver) (Aschengehalt 0,59—3,64 p. c.) gab mehr als die Hälfte zu Ausstellungen Veranlassung, weil der vorgefundene Zusatz von Getreidemehl oder Stärke beim Verkaufe nicht angegeben war. Von 172 Kakaoproben (Aschengehalt 3,12—9,83 p. c.) enthielten 32 reichliche Beimengungen von Mehl.

Unter 180 Untersuchungen von Pfeffer (Aschengehalt 1,11—14,64 p. c.) kamen 22 Beanstandungen vor (Verunreinigungen durch Staub, Sand etc., auch einige Male Verfälschungen mit Palmkernmehl).

Bei 11 Pimentproben betrug der Aschengehalt 3,98—7,83 p. c., bei 214 Cassiaproben 2,02—6,67 p. c., und bei 102 Macisproben 1,8—4,88 p. c. Bei den im Berichtsjahre ausgeführten Untersuchungen der in Berlin gebrauten Biere kamen folgende Methoden zur Anwendung und bei der Beurteilung nachstehende Gesichtspunkte in betracht.

Zum Nachweise fremder Bitterstoffe dienten die Methoden von DRAGENDORFF (**74**. 314. 378; **81**. 285. 299.) Bei der Prüfung auf unschädliche Surrogate sind Stärkezucker, Sirup, Kartoffelstärke, Melasse, ferner Glycerin und Farbstoffe, z. B. Zuckerkuleur, besonders ins Auge gefafst worden. Die Benutzung von Stärkezucker, Stärkemehl, Sirup

verändert das Verhältnis der Bestandteile des normalen Bieres. In einem mit obigen Surrogaten gebrauten Biere wird das Verhältnis des Extraktes zur Asche und der Phosphorsäuregehalt der Asche herabgemindert erscheinen. Der quantitative Nachweis der minimalen Amylalkoholmengen, welche bei der Verwendung von Stärkezucker ins Bier gelangen könnten, ist zur Zeit nicht möglich. Die polarimetrische Prüfung der Biere auf unvergärbare Kohlehydrate, Amyline, welche gleichfalls von einer Verwendung des Stärkezuckers her dem Biere verbleiben können, wurde nicht unternommen, weil die Verhältnisse beim Biere noch nicht sichergestellt sind.

Skalweit ist der Ansicht, dafs normale Biere konstante Quotienten des Extraktes zum Drehungsvermögen der Extraktlösung ergeben; ob diese Ansicht begründet ist, weifs man noch nicht. Es betrug diese Relation in vierzehn Fällen zwischen 7 und 8, in vier Fällen zwischen 6 und 7, und in vier Fällen zwischen 8 und 11, so dafs sich dieser Wert einer Konstanten von 7,5 nähert.

Für die Entdeckung von Reis, Mais, Kartoffeln als Malzsurrogat giebt es keine chemische Methode.

Die Glycerinbestimmungen wurden nach der Methde von Clausnizer (**81.** 390) ausgeführt.

Auf Grund der zahlreichen Glycerinbestimmungen, welche angestellt worden sind, wird bemerkt, dafs trotz aller Arbeiten über den Gegenstand keine der bis jetzt angegebenen Methoden wirkliche Zuverlässigkeit besitzt; es werden nur ganz abnorme Zusätze von einigen Prozenten Glycerin sicher bestimmbar sein und Grenzzahlen über die normale Glycerinmenge in einem Bier zur Zeit nicht fixiert werden können.

Ein gutes Bier soll neben einem angemessenen Gehalt an Alkohol ein natürliches Aroma, Klarheit, Schaumbeständigkeit, sowie erfrischenden Geschmack besitzen.

Die Vollmundigkeit ist durch die Extraktivstoffe des Malzes bedingt. Im Mittel sollen in normalen Bieren nach König auf 1 Volumproz. Alkohol 1,5 Gewichtsteile Extrakt kommen; nach Griessmayer darf der Säuregehalt nicht 4 p. c. des Extraktes übersteigen. Das Verhältnis des Extraktes und des Alkohols ist in einigen bayerischen Städten so bemessen, dafs der Alkohol 3 Gewichtsprozente nicht überschreiten darf, und der Extraktgehalt mindestens 5,25 p. c. bei ursprünglich 12prozentiger Würze betragen mufs. Ein gutes vollkommen vergorenes Bier soll keinen Kleber mehr enthalten.

Bei den 21 Berliner sog. bayerischen Bieren schwankt der Gehalt an Extrakt zwischen 4,1—6,42 p. c., an Alkohol 3—4,35 Gewichtsprozente, an Asche 0,188—0,244 p. c., an Phosphorsäure zwischen 0,0645 und 0,094 p. c. (der Phosphorsäuregehalt beträgt 31—41 p. c. der Bierasche) und an Säure (im kohlensäurefreien Biere bestimmt und als Milchsäure berechnet) 0,122—0,234 p. c. (in Prozenten vom Extrakt ausgedrückt [nach Griessmayer] liegt die Acidität in dreizehn Fällen unter 3 p. c., in acht Fällen unter 4 p. c. und in einem Falle bei 5 p. c.). Der berechnete Gehalt der Würze beträgt zwischen 10,61 p. c. bis 14,06 p. c., der Glyceringehalt zwischen 0,122—0,5 p. c.

Charles Casthelaz, *Über käufliche Carbolsäuren.* (Bull. de Paris **42.** 574—80. 5. Dez. 1884.)

Th. Poleck, *Liquor Ferri sesquichlorati, Liquor Ferri sulfurici oxydati, Liquor Plumbi subacetici und Nitroglycerin.* (Arch. Pharm. [3.] **22.** 890—903.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Ditte, *Über die Fluorapatite; Fluorphosphate von Calcium und Strontium.* (C. r. **99.** 792—94. [10.*] Nov. 1884.)

A. Ditte, *Über die Fluorapatite.* Die Phosphorsäure der Fluorapatite kann durch Arsen- und Vanadsäure ersetzt werden, wodurch Produkte derselben Gattung entstehen. In dieser Weise hat der Vf. dargestellt: die Fluorarseniate des Calciums, Strontiums, Bariums und Magnesiums und die Fluorvanadate derselben Metalle. (C. r. **99.** 967—70. [1.*] Dez. 1884.)

F. P. Dunnington, Vf. teilt folgende Mineralanalysen mit: 1. *Über den blauen Quarz von Nelson,* Co., Va., von **Robert Robertson.**

2. *Analyse eines Amazonensteines von Amelia,* Co., Va., von **C. C. Page.**

3. *Analyse eines Apatits von Amelia,* Co., Va., von **H. Rowan.**

4. *Analyse eines Albits von Amelia,* Co., Va., von **Robert Robertson.**

5. *Analyse eines Cassiterits von King,* Co., N. C., von **J. D. Bruce.**

6. *Analyse eines Pinits von Madison,* Co., N. C., von **Ch. L. Reese.**

7. *Analyse eines Chrysokolls von Gila,* Co., Arizona, von **Robert Robertson.** (Chem. N. **50.** 207—9. 31. Okt. 1884.)

J. W. Mckelvey, *Notiz über Kieselerde.* In New-Jersey (in der Nähe von Drakesville, Morris County) fand man Infusorienerde von grauweifser Farbe, welche nach dem Brennen vollkommen weifs wurde. Sie enthielt Fragmente von Blättern und Zweigen. Ihr spez. Gewicht beträgt 1,11. Die Analyse ergab:

Kieselsäure	80,66 p. c.	Kalk	0,58 p. c.
Thonerde	3,84 „	Verlust b. Glühen	14,01 „

(Amer. Chem. Journ. **6**. 247—48. New-Brunswick, N.-J.)

Geo H. Williams, *Über die Paramorphose des Pyroxans zu Hornblende in Felsen.* (Amer. Journ. of Science [3.] **28**. 259—68.)

J. S. Diller, *Fulgurite (Blitzröhren) von Mount Thielson, Oregon.* (Amer. Journ. of Science [3.] **28**. 252—58.)

Franklin S. Smith, *Notiz über Ozokerit.* Ein neuerdings auf einem Thonfelde in South Ambry, N.-J., gefundener Ozokerit lieferte bei der Verbrennung 86,46 p. c. Kohlenstoff und 12,83 p. c. Wasserstoff. Die zur Analyse verwendete Substanz war nicht gereinigt. Die Kohlenwasserstoffe scheinen zu der Klasse der Verbindungen C_nH_{2n} zu gehören. (Amer. Chem. Journ. **6**. 247.)

J. W. Mallet, *Über die Masse des Meteoreisens von Wichita County, Texas.*

Eisen	90,77 p. c.	Phosphor	0,14 p. c.
Nickel	8,34 „	Schwefel	0,16 „
Kobalt	0,26 „	Graphit	0,19 „
Mangan	Spur	Silicium, Magneteisenstein	0,132 „
Kupfer	0,018 „		
Zinn	0,004 „		

(Amer. Journ. of Science [3.] **28**. 285—88.)

J. R. Eastman, *Ein neuer Meteorit.* Der Meteorit, welcher am 15. Mai 1883 bei Grand Rapids, Michigan, gefunden wurde, enthielt:

Eisen . . .	94,54 p. c.
Nickel . . .	3,82 „
Kobalt . . .	0,39 „
Unlöslichen Rückstand	0,12 „

(Amer. Journ. of Science [3.] **28**. 299—300.)

Kleine Mitteilungen.

Über Petroleum und seine Prüfung nach den reichsgesetzlichen Bestimmungen, von ULOTH. — Vortrag, gehalten in der Winterversammlung des Lokalgewerbevereins zu Darmstadt 1884. Das deutsche Reichsgesetz vom 14. Mai 1879, betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genufsmitteln und Verbrauchsgegenständen, enthält in § 5, al. 5, Bestimmungen über das gewerbmäfsige Verkaufen und Feilhalten von Petroleum von einer gewissen Beschaffenheit; es geschah dies im Hinblick auf das Vorhandensein leicht entzündlicher Bestandteile in gewissen Petroleumsorten, nachdem bereits in anderen Staaten, wie Frankreich, England, Italien, Holland und einigen Kantonen der Schweiz, ähnliche Verordnungen erlassen worden waren. Im Reichsgesetze vom 1. Jan. 1883 wurden diese Bestimmungen dahin präzisiert, dafs Petroleum, welches unter einem Barometerstand von 760 mm schon bei einer Erwärmung auf weniger als 21 Grade des hundertteiligen Thermometers entflammbare Dämpfe entwickelt, als feuergefährlich zu betrachten und dessen Verkauf nur unter gewissen Beschränkungen zu gestatten sei. Zur Prüfung des Petroleums wurde seitens der obersten Eichungsbehörde der ABEL'sche Petroleumprober bestimmt, nachdem die verschiedenen in Betracht kommenden Apparate im kais. Gesundheitsamt einer sorgfältigen Prüfung durch eine Kommission von Sachverständigen unterzogen worden waren.

Redner gab nunmehr einen gedrängten Überblick über das Vorkommen, den chemischen Charakter und die Eigenschaften, sowie das Reinigen des Petroleums. Das Petroleum war schon im hohen Altertume den Griechen und Römern unter dem Namen „Naphta" bekannt. In der Genesis geschieht bereits desselben Erwähnung; Herodot, sowie einige Jahrhunderte später Plutarch gedenken des Naphta in ihren Schriften. Die seit alter Zeit bekannten sog. heiligen Feuer bei Baku am kaspischen Meere sind nichts anderes, als brennende Abzugsgase von Petroleumansamm-

lungen in der Erde; die sehr reiche Ausbeute der dortigen Quellen wurde im vorigen Jahrhundert von Rußland monopolisiert und erst 1872 dem freien Verkehr wieder zurückgegeben. Erst 1875 nahm die dortige Gewinnung großen Aufschwung, in welchem Jahre zwei Schweden, Gebr. NOBEL, welche auf einer zum Zweck des Ankaufs von Nußbaumholz in den Kaukasus unternommenen Reise die Verhältnisse der Ölindustrie bei Baku kennen lernten und so richtig beurteilten, daß sie sofort den Plan zu einer riesigen Organisation der Gewinnung und des Transportes des Petroleums faßten und mit Unterstützung von Petersburger Kapitalisten sofort ins Werk setzten. Sie kauften Ländereien an und begannen die Ölgewinnung nach amerikanischem Systeme. Mangelhafte Transportverhältnisse und die erschwerte Anschaffung von Fässern standen anfangs einer ausgiebigeren Verwertung des reichlich vorhandenen Öles im Wege, nachdem man dasselbe auf Dampfschiffen mit Zisternen in das Herz Rußlands zu transportieren gelernt, stieg der Absatz in enormem Maße; er betrug 1862 2 Mill. Gallonen (à 4 l), 1875 34 Mill. Gallonen und 1882 ca. 200 Mill. Gallonen Rohpetroleum, welch letztere Zahl nach Angabe des Redners etwa ein Sechstel der heutigen amerikanischen Produktion an Petroleum ausmacht. Außer diesem Vorkommen bei Baku findet sich in Asien Petroleum, in China und Ostindien. Afrika besitzt in Nubien und Ägypten, Australien in seinem südlichen Teile Petroleumvorkommen. Der größere Teil des heutzutage in den Handel gebrachten Petroleums stammt aber aus Amerika. Hier sollen es bereits die ersten weißen Ansiedler und vor ihnen schon einige Indianerstämme gekannt haben. 1814 entdeckte man zufällig Petroleumquellen in Ohio, 1829 solche bei Burkesville in Kentucky. Die ergiebigsten Quellen besitzt aber der Staat Pennsylvanien. Vom J. 1859 an, als die Versuche des Deutschamerikaners BISSEL, die dortigen Lager durch artesische Brunnen zu erschließen, günstig ausfielen, datiert die Entwicklung der jetzt so großartig dastehenden amerikanischen Petroleumproduktion. 1872 wurden in Pennsylvanien aus 3314 Bohrlöchern 11 Mill. Fässer, 1880 aus etwa 14 000 Bohrlöchern 20 Mill. Fässer (à 170 l) gewonnen. Europa besitzt an vielen Orten Petroleumvorkommen, aber von meist nur geringer Ergiebigkeit. Schon 1498 wurde dasselbe bei Pechelbronn im Elsaß gefunden. Ferner war im Mittelalter ein Fundort eines verhältnismäßig sehr reinen Petroleums Armiano bei Genua, welches zur Beleuchtung dieser Stadt benutzt wurde, vielleicht das erste, welches überhaupt zu Leuchtzwecken diente. Weitere Vorkommen in Europa sind am nördlichen Karpathenabhange in Galizien, wo dasselbe bergmännisch gewonnen wird, ferner Rumänien, die Walachei, Kroatien und Ungarn; im deutschen Reiche sind Fundorte bei Tegernsee in Oberbaiern und besonders in der Lüneburger Haide von Verden bis Braunschweig. Namentlich in den letzten Jahren wurde in der Kolonie „Ölheim" zwischen Ödese und Edemissen die Gewinnung von Petroleum durch die „Ölheimer Petroleum-Industriegesellschaft" und die „Deutsche Petroleum-Bohrgesellschaft" fabrikmäßig betrieben, doch zeigte es sich, wie anderwärts, bald, daß die kleineren Anlagen die Konkurrenz mit der amerikanischen Industrie nicht aushalten konnten. — Die chemische Beschaffenheit des Petroleums anlangend, besteht dasselbe nicht aus einer einzigen chemischen Verbindung, es ist vielmehr ein Gemisch aus einer ganzen Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung in Beziehung zueinander stehen. Sie gehören vorwiegend der sogen. Paraffinreihe an, deren erstes Glied das sog. Grubengas ist, welches, mit Luft gemischt, bei Entzündung die furchtbaren Explosionen in Kohlenbergwerken verursacht. Die kohlenstoffärmeren Kohlenwasserstoffe sind gasförmig oder doch so leichtflüchtig, daß sie sich schon bei niederer Temperatur in Dampf verwandeln und dann, mit Luft gemischt, beim Annähern einer Flamme explodieren; mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte werden die Kohlenwasserstoffe flüssig, dickflüssig und fest und in demselben Maße schwerer flüchtig.

Das der Erde entströmende Rohpetroleum, eine mehr oder weniger dickflüssige braunschwarze Flüssigkeit, muß in allen Fällen, bevor es als Leuchtpetroleum Verwendung finden kann, von den gasförmigen und leichtflüchtigen Bestandteilen, sowie von dickflüssigen und festen schwerflüchtigen befreit werden, und zwar von den ersteren, um bei Zumischung von Luft die Bildung explosibler Gemische zu vermeiden; von den letzteren, weil sie wegen ihres hohen Kohlenstoffgehaltes auf Lampen gewöhnlicher Konstruktion nicht verbrannt werden können.

Das Rohpetroleum wird deshalb einer Raffinierung unterworfen; diese erfolgt durch die sog. fraktionierte Destillation, und zwar bestehen Anlagen für das fabrikmäßige Raffinieren in Amerika, im deutschen Reiche besonders in Hamburg, dann in Bremen, Leipzig, London etc. Als Nebenprodukte liefert die Petroleumraffinerie eine Reihe von zu technischen und medizinischen Zwecken vielfach verwendeten Stoffen; so ergiebt die erste Destillation bei 45—60° Petroleumäther, die zweite bei 60—70° das sog. Gasolin, die dritte (bis 90° C.) Benzin, die vierte bei 90 bis ca. 150° C. Putzöl, endlich die fünfte Destillation bei 150—300° C. das Leuchtpetroleum oder Kerosin. Bei noch höherer Temperatur (300—450° C.) werden dickflüssige Öle gewonnen, so bei 350° C. das flüssige Paraffin, ferner Vaselin und endlich festes Paraffin. Nach stattgehabter Destillation erfährt das Petroleum zur Beseitigung der sauren, alkalischen und harzigen Beimengungen noch eine abwechselnde Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure und alkalischen Laugen, deren Reste dann noch durch sorgfältiges Auswaschen mit Wasser entfernt werden müssen, um alsdann in den Handel gebracht zu werden. Die Entstehung des Petroleums ist bis heute noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt, und neigt man sich im allgemeinen der Ansicht zu, daß

dieselbe auf eine im Innern der Erde sich von selbst vollziehende langsame trockene Destillation von Kohle zurückzuführen sei. Diese Ansicht wird namentlich durch die Thatsache unterstützt, daſs wir das Petroleum an vielen Orten aus Kohlenlagern oder in deren Nähe hervorquellen sehen und daſs bei der trockenen Destillation von Steinkohlen, Braunkohlen, Torf etc. ganz ähnliche Kohlenwasserstoffe sich bilden, wie diejenigen, aus denen das Petroleum besteht. Ehe man das Petroleum kannte, fabrizierte man auf diese Weise die ihm ähnlichen sogen. „Mineralöle“: Photogen, Solaröl, Hydrocarbür etc. Hierauf folgte die Vorzeigung und Erklärung des ABEL'schen Apparates, sowie eines früher für die Zwecke Darmstadts verwandten Prüfungsapparates mit elektrischer Zündung. Ein besonderes Interesse gewährte es, nach Demonstration des ABEL'schen Apparates noch einen zweiten von Prof. BEILSTEIN in Petersburg, den Prof. Dr. IHLE von der technischen Hochschule nunmehr der Versammlung vorführte, funktionieren zu sehen. Dr. IHLE teilte mit, daſs er mit diesem Apparate, der vor dem ABEL'schen den nicht zu unterschätzenden Vorzug der Einfachheit hat, bei sechs Bestimmungen der Entflammbarkeit von Petroleumsorten nur eine Differenz von $^1/_{10}{}^0$ C. gefunden habe. ULOTH erwähnte noch, daſs der Testpunkt für das deutsche Reich (21° C.) verhältnismäſsig sehr niedrig sei, indem derselbe für England 22,5° C. (ABEL-Apparat), für Dänemark 40° C. für Frankreich 35° C. (mit einer Toleranz von 2° mit Rücksicht auf die geringe Zuverlässigkeit des dort eingeführten GRANIER'schen Apparates), für Schweden 40° C., für Kanton Zürich 34° C. (Apparat mit elektrischer Zündung) betrage; in Österreich dürfen als Beleuchtungsstoff nur solche Mineralöle verkauft werden, welche mindestens auf 30° C. erwärmt werden, bis sie Feuer fangen und fortbrennen. Die Neuyorker Petroleumbörse verlangt einen burning-teste von 110° F. =43,33° C.; jedoch giebt die dort übliche Untersuchungsmethode erfahrungsgemäſs keine zuverlässigen Ergebnisse. Nach längerer lebhafter Diskussion stimmte man dahin überein, daſs die laut gewordenen Befürchtungen der Detaillisten bezüglich ihrer Verantwortlichkeit beim Petroleumhandel sich durch Übertragung dieser Verantwortlichkeit auf die Grossisten beseitigen lieſsen. Auf eine an ULOTH gerichtete Frage, wie es möglich sei, daſs seit der reichsgesetzlichen Einführung der Petroleumuntersuchung das in Deutschland eingeführte Petroleum durchschnittlich eine geringere Leuchtkraft besitze als das vorher eingeführte, antwortete derselbe, daſs der Grund hierfür wahrscheinlich in dem Umstand zu suchen ist, daſs die Öle, welche schon bei niederer Temperatur entflammbare Dämpfe entweichen lassen, reicher an kohlenstoffärmeren, und deshalb beim Verbrennen weniger leuchtenden, Kohlenwasserstoffen seien. Er habe allerdings auch gefunden, daſs Öle mit einem Entflammungsgrad (ABEL-Test) von etwa 40° C. eine gröſsere Leuchtkraft beim Verbrennen hätten als solche von 25 bis 30° C. (Gewerbebl. f. d. Groſsherzogt. Hessen; D. Ind.-Ztg. **25.** 464—465.)

Inhalt: Anschütz, R., Traubensäure aus Fumarsäure 87. — Auerbach, A., Säurewirkung der Fleischnahrung 91. — Bourgoin, E., Löslichkeit des Quecksilberjodides in Wasser 82. — Bretet, H., Rhodanharne 91. — Bruce, J. D., Cassiterit 93. — Bunge, G., Anorgan. Bestandteile des Muskels 90; Assimilation des Eisens 91. — Bungener, H., Degenerieren der Bierhefe 90. — Carnelley, Th., Das periodische Gesetz, angewendet auf gewisse physikal. Eigensch. anorgan. Körper 81. — Casthelaz, Ch., Carbolsäuren 93. — Chanlaroff, M. B., Butyrolakton und α-Äthylbutyrolakton 83. — Diller, J. S., Fulgurite 94. — Ditte, A., Fluorapatite 93. — Dixon, H. B., Die Bedingungen der chemischen Veränderungen in Gasen 81. — Dunnington, F. P., Mineralanalysen 93. — Eastman, J. R., Neuer Meteorit 94. — Ebert, G., Verhalten des Cumarins, Cumarons und der Orthocumarsäure gegen Brom 84. — Etard, A., und G. Bémont, Ferrocyanwasserstoffsäure und Nitroprussiate 82. — Fittig, R., Laktone und Laktonsäuren 83. — Fossek, W., Oxyphosphinsäuren 88. — Frost, B., Konstitution der Terebinsäure und Teraconsäure 84. — Geuther, A., Abkömmlinge des symmetrischen Isodichloräthyläthers 86. — Hess, E., und B. Luchsinger, Toxikolog. Beiträge 92. — Hochstetter, H., Melilotsäure 84. — Hoppe-Seyler, G., Wirkung des Phenylhydrazins auf den Organismus 91. — Jones, E. J., Verh. der α-Methylpropyloxybuttersäure beim Erhitzen 86. — Külz, R., Linksdrehende Oxybuttersäure 85. — Leeds, A. R., Frauenmilch 91. — Mallet, J. W., Meteoreisen 94. — Mckelvey, J. W., Kieselerde 94. — Nencki, M., und N. Sieber, Blutfarbstoff 90. — Nicati, W., und M. Rietsch, Fäulnisprod. des Kommabacillus 92. — Page, C. C., Amazonenstein 93. — Peter, J., und O. de Rochefontaine, Darst. von wasserfr. krystall. Zinkacetat 88. — Pistor, Medizinal- und Sanitätswesen der Stadt Berlin 92. — Poleck, Th., Liquor Ferri sesquichlorati etc. 93. — Reese, Ch. L., Pinit 93. — Robertson, R., Blauer Quarz 93; Albit 93; Chrysokoll 93. — Robinson, H., Bestimm. des Atomgewichtes des Cers 81. — Rowan, H., Apatit 93. — Rühlmann, M., und R. Fittig, Verh. des Valerolaktons und Isocaprolaktons gegen Wasser 84. — Schiff, H., und C. Parenti, Äthylenamidobenzoesäuren 90. — Siewert, M., Milchentrahmung 91. — Smith, Fr. S., Ozokerit 94. — Uloth, Petroleum und seine Prüfung nach den reichsgesetzlichen Bestimmungen 94. — Ulsch, K., Zersetzung des Chlorkohlensäureesters durch Chlorzink 88. — Williams, G. H., Paramorphose des Pyroxans zu Hornblende 94. — Wislicenus, J., Reaktionen des Dichloräthers 87.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 6. **Chemisches Central-Blatt.** 11. Februar 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. M. Raoult, *Einwirkung von Wasser auf lösliche Doppelsalze.* Die Doppelsalze, mit denen sich Vf. beschäftigt hat, sind diejenigen, welche mehr als ein Molekül Säure enthalten, und welche man als durch die Vereinigung zweier einfachen Salze entstanden ansehen kann. In der folgenden Tabelle bedeutet A die Erniedrigung des Erstarrungspunktes, welche durch ein Molekül des Doppelsalzes in 100 g Wasser hervorgebracht wird, und S ist die Summe der Erstarrungspunktserniedrigungen, welche durch je ein Molekül der konstituierenden Salze in 100 g Wasser bewirkt werden.

Formeln der Doppelsalze	A	S
$K_2,SO_4 + MgSO_4$	57,7	58,2
$K_2,SO_4 + Zn,SO_4$	58,1	57,2
$K_2,SO_4 + Fe,SO_4$	56,5	58,0
$K_2,SO_4 + Cu,SO_4$	58,3	57,0
$K_2,SO_4 + Al_2,3SO_4$	82,4	83,4
$K_2,SO_4 + Fe_2,3SO_4$	85,0	82,1
$K_2,SO_4 + Cr_2,3SO_4$	83,2	84,4
$2(KCl) + MgCl_2$	117,2	116,0
$2(KCl) + CuCl_2$	116,8	115,6
$2(AmCl) + HgCl_2$	68,4	90,1
$2(NaCl) + PtCl_4$	54,2	96,3
$2(KJ) + HgJ_2$	50,8	90,0 (?)
$2(KCy) + HgCy_2$	57,3	81,9
$KCy + AgCy$	31,1	66,0 (?)

Man sieht, dafs bei den fünf letzten Doppelsalzen A beträchtlich kleiner als S ist, d. h., dafs die durch die Doppelsalze bewirkte Erstarrungspunktserniedrigung auffallend kleiner ist, als die durch die einfachen Salze bewirkte. Man mufs hieraus schliefsen, dafs jene durch das Wasser nicht vollständig zersetzt sind, denn sobald die Trennung der konstituierenden Salze vollständig ist, mufs die durch ein Doppelsalz bewirkte Erniedrigung notwendig der Summe der durch die einzelnen Salze bewirkten Erniedrigungen gleich sein. Unter diesen Salzen befinden sich drei, deren Bildungswärme durch BERTHELOT gemessen worden ist, nämlich das Kaliumsilbercyanid, Kaliumquecksilbercyanid und Kaliumquecksilberjodid, KJ,HgJ_2. Die entwickelte Wärme ist beträchtlich und erklärt die Stabilität der Salze. Das Kaliumquecksilberchlorid wird ebenfalls unter Wärmeentwicklung gebildet, selbst in einer Lösung.

Dagegen zeigt die Tabelle ferner, dafs viele Doppelsalze, besonders die Alaune und die Doppelchloride und Doppelsulfate der Magnesiabasen eine Schmelzpunktserniedrigung A bewirken, welche bis auf etwa $^1/_{60}$ gleich der Summe S ist. Diese Salze verhalten sich also wie die einfachen Salze, durch deren Vereinigung sie entstanden sind, d. h.,

sie sind in der Lösung nicht als Doppelsalze, sondern als ein Gemenge zweier einfachen Salze vorhanden. Die Thermochemie lehrt, dafs dies in der That so ist, denn es geht aus den Untersuchungen von GRAHAM, THOMSEN, FAVRE und VALSON hervor, dafs die Doppelsalze der Magnesiabasen und die Alaune nur unter sehr geringer Wärmeentwicklung entstehen. Hieraus folgt, dafs man, je nachdem die durch ein Doppelsalz bewirkte Erstarrungspunktserniedrigung der Summe der durch die konstituierenden Salze hervorgebrachten Erniedrigungen gleich ist oder nicht, schliefsen kann, ob das Doppelsalz in seine beiden einfachen Salze gespalten ist oder nicht.

Man kann aber noch weiter gehen und sogar die Menge des durch das Wasser zersetzten Doppelsalzes bestimmen. Zu diesem Zwecke braucht man nur anzunehmen, dafs die molekulare Erniedrigung eines Doppelsalzes gleich der mittleren molekularen Erniedrigung der Kaliumsalze ist, welche dieselbe Zahl von Atomen des Alkalimetalles in ihrem Molekül enthalten. Diese Annahme ist schon a priori wahrscheinlich und wird übrigens durch das Verhalten des Kaliumsilbercyanides, dessen Stabilität in Wasser aufser allem Zweifel steht, bestätigt. Auf grund dieser Hypothese hat der Vf. mittels der früher angegebenen Methode (**83**. 244; **84**. 600) folgende Zahlen festgestellt, welche einen Bruchteil des durch das Wasser zersetzten Doppelsalzmoleküles angeben:

$KCy + AgCy$ (Wasser = 2 l)	0,00
$2(KCy) + HgCy_2$ (Wasser = 10 l	0,38
$2(KJ) + HgJ_2$ (Wasser = 4 l)	0,38
$2(AmCl) + HgCl_2$ (Wasser = 10 l)	0,59
$2(NaCl) + PtCl_4$ (Wasser = 4 l)	0,26
$2(KCl) + MgCl_2$ (u. analoge Chloride)	1,00
$K_2,SO_4 + Mg,SO_4$ (u. analoge Sulfate)	1,00
$K_2,SO_4 + Al_2,3SO_4$ (u. andere Alaune)	1,00.

Alle diese Resultate stehen im Einklange mit den bekannten Thatsachen. (C. r. **99**. 914 bis 916. [24.*] Nov. 1884.)

A. Theegarten, *Apparat zur Erzeugung von Leuchtgas aus Benzol, Gasolin, Ligroin.* Derselbe besteht aus einem Chlórcalciumturme, ist oben mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen, in der einen Durchbohrung steckt eine Hahnpipette und in der anderen ein rechtwinklig umgebogenes Gasableitungsrohr. Der Cylinder wird mit hygroskopischer Watte, Werg oder dergl. gefüllt, das untere Rohr ist mit einem Handgebläse (Kautschukgebläse), und das obere Gasableitungsrohr ist mit einem Brenner verbunden. Den Hahntrichter füllt man mit Benzoin oder Ligroin und öffnet den Hahn in entsprechender Weise, so dafs er die Watte feucht erhält. (Pharm. Ztschr. für Rufsland **23**. 793—96.)

Henry N. Draper, *Einfacher Apparat zur Entwicklung kleiner Mengen Schwefelwasserstoff.* Derselbe besteht aus zwei WOULF'schen Flaschen, die miteinander so verbunden sind, wie zwei aufeinander folgende Waschflaschen. Die erste enthält Schwefelammonium, die zweite verdünnte Schwefelsäure (1 : 4 Vol.). Leitet man einen Luftstrom von der ersten nach der zweiten Flasche, so tritt Schwefelwasserstoffentwicklung ein, die mit dem Aufhören des Luftstromes sofort nachläfst. Wahrscheinlich wird man auch Salzsäure und eine Lösung von Schwefelnatrium anwenden können. (Chem. N. **50**. 292. 19. Dez. 1884.)

4. Organische Chemie.

J. Norman Collie, *Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Acetessigester.* Leitet man trocknes Ammoniakgas schnell in reinen Acetessigester ein, so steigt die Temperatur oft bis auf 80°. Noch ehe volle Sättigung erreicht ist, trübt sich die Flüssigkeit und trennt sich in zwei Schichten, deren obere im wesentlichen aus wässerigem Ammoniak besteht, während die untere das Hauptprodukt in noch nicht ganz reiner Form darstellt. Fährt man mit dem Zuleiten des Gases fort, bis die Temperatur wieder auf den Stand der umgebenden Luft herabgesunken ist, so beträgt die Gewichtszunahme 14 p. c. der Menge des angewandten Acetessigesters, wenig mehr, als der Aufnahme von 1 Mol. Ammoniak entspricht. Das von der oberen wässerigen Schicht getrennte Öl erstarrt in einer Kältemischung sehr schnell, und kann durch teilweises Gefrierenlassen und Absaugen der Mutterlaugen aus demselben eine fest bleibende Substanz isoliert werden, deren Schmelzpunkt, wie MILLER fand, bei 34° liegt.

Wird Acetessigester dagegen unter Abkühlung mit Eis in einem mit der Luftpumpe verbundenen Scheidetrichter mit Ammoniak gesättigt, so erstarrt alles zu einer festen Masse; einigemal mit eiskaltem Äther ausgewaschen, schmilzt dieselbe bei 26—27° und

geht in eine vollkommen klare Flüssigkeit über, die sich nach kurzer Zeit trübt und in zwei Schichten zu trennen beginnt. Die obere wässerige Schicht enthält wenig Ammoniak, die untere bildet ein stark lichtbrechendes Öl, welches in der Kälte erstarrt und in das MILLER'sche Produkt übergeführt werden kann. Der Vorgang läfst sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

1. $CH_3—CO—CH_2.COOC_2H_5 + NH_3 = CH_3—C(OH)(NH_2)—CH_2—COOC_2H_5$
2. $CH_3—C(OH)(NH_2)—CH_2—COOC_2H_5 = H_2O + CH_3—C(NH)—CH_2—COOC_2H_5$

oder: $= H_2O + CH_3—C(NH_2)=CH—COOC_2H_5$.

Welcher dieser Vorgänge stattfindet, wird durch die Aufklärung der Konstitution der Verbindung $C_6H_{11}NO_2$ zu entscheiden sein (vergl. PRECHT **78.** 595; DUISBERG **82.** 586. 627.) Die Reindarstellung der Verbindung, welche sich bei der Umsetzung zwischen Acetessigester und Ammoniak bildet, gelingt bei der Destillation des öligen Reaktionsproduktes im Vakuum. Die oberhalb 150° aufgefangenen Destillate erstarren bei gewöhnlicher Temperatur, schmelzen allerdings verschieden leicht, geben aber bei der Analyse immer zu der Formel $C_6H_{11}NO_2$ stimmende Zahlen. Die Hauptmenge, welche zwischen 153—155° übergeht, erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, kann aber durch Ausfrieren und Absaugen weitaus zum gröfsten Teile als der reine, bei 33—34° schmelzende Körper gewonnen werden. Sehr günstig ist die Ausbeute, sobald das Ammoniakgas in mit trocknem Äther gemischten Acetessigester eingeleitet wird. Sobald die Umwandlung vollendet ist, erstarrt das Ganze zu einem Krystallbreie, der schon bei einmaligem Absaugen ein ziemlich reines Produkt liefert. Beim Destillieren im Vakuum geht dasselbe dann bei 140—165° fast ganz über und bildet auch hier wieder die Fraktion 153—155° den Hauptanteil. Der Körper krystallisiert in farblosen, glänzenden, monoklinen Prismen. Unter gewöhnlichem Drucke siedet er bei 210—215° unter Zersetzung. Diese von DUISBERG (l. c.) *Paramidiacetessigester* genannte Verbindung giebt mit Bleiacetat, Mercurichlorid, Kupfervitriol, Zinksulfat und Eisenchlorid Niederschläge. Diese bestanden teilweise aus den Oxydhydraten der betreffenden Metalle, während Acetessigester regeneriert war; andere Niederschläge, namentlich der Kupferniederschlag, enthielten organische Substanz und erwiesen sich als Metallessigester.

Der *Kupferacetessigester*, $(C_6H_9O_3)_2Cu$, krystallisiert in glänzenden grünen Nadeln, welche von 178° an sublimierten und bei 182° schmolzen (CONRAD **77.** 659.) Die Einwirkung von Essigsäure verläuft wie die der wässerigen Salzsäure (DUISBERG l. c.), indem Ammoniumacetat und Acetessigester entstanden. Mit nascentem Wasserstoffe erhält man neben Ammoniak die β-Oxybuttersäure. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung des Amides treten augenscheinlich unter teilweiser Oxydation weitgehende Kondensationen des Acetessigesterrestes zu hoch molekularen, stickstoffhaltigen Produkten ein, aus denen sich isolierbare Körper nicht leicht darstellen liefsen. Als das Amid mit genau einem Molekül salpetriger Säure in Wechselwirkung gebracht wurde, erhielt Vf. ein Öl, dessen Analyse zur Formel des Nitrosoacetessigesters ziemlich gut stimmende Zahlen gab. Dasselbe liefs sich durch Verseifen in Nitrosoaceton (V. MEYER und ZÜBLIN **78.** 228 und 420) (Schmelzp. 63°) überführen. Diese Reaktion spricht dafür, dafs der Paramidoacetessigester ein β-Amido-α-Crotonsäureester ist.

Wird Paramidoacetessigester mit mehr als einem Molekül Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf 160° erwärmt und das Reaktionsprodukt destilliert, so geht neben Essigsäure der bei 63° schmelzende und bei 231—232° siedende *β-Acetamido-α-Crotonsäureester*, $CH_3C(NHC_2H_3O) = CH—COOC_2H_5$, über.

Überläfst man die bei der Reinigung des Einwirkungsproduktes von Ammoniak auf Acetessigester durch Destillation entstehende grüne Masse sich selbst, so verwandelt sich dieselbe in eine Krystallmasse, aus der ein bei 160° schmelzender Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{13}NO_3$ erhalten wird; dieser kann als der Äthylester einer einbasischen Säure aufgefafst werden, d. h. als $C_8H_8(C_2H_5)NO_3$. Beim Verseifen dieser Verbindung wurde eine bei 246—247° schmelzende Säure, $C_8H_9NO_3 + H_2O$, neben Äthylalkohol, gewonnen, deren Barium-, Silber- und Kupfersalze analysiert worden sind. Nach dem Verhalten der Säure ist nicht zu bezweifeln, dafs sie als die Carbonsäure eines pyridinartigen Körpers (mit Natronkalk destilliert, lieferte sie ein pyridinartig riechendes Öl) und zwar

als *Hydroxylutidinmonocarbonsäure*, $C_5N\begin{cases}H\\(CH_3)_2\\OH\\COOH\end{cases}$, aufzufassen ist.

Der Paramidoacetessigester liefert beim Erwärmen mit Paraldehyd bei Gegenwart einer geringen Menge Schwefelsäure den von HANTZSCH (**83.** 42) beschriebenen *Dihydrocollidindicarbonsäureäthylester* (Schmelzp. 131°), welcher noch durch seine Überführung in

Collidindicarbonsäurediäthylester mittels salpetriger Säure (Siedep. 307—310°) identifiziert werden konnte.

Die Einwirkung von Jodäthyl auf Paramidoacetessigester verlief derart, dafs neben Äthylacetessigester ein (um 290° C. herum) siedendes, pyridinartig riechendes Öl entstand, dessen Platindoppelsalz bei der Analyse Zahlen ergab, welche auf die Formel $(C_9H_{13}NO.HCl)_2PtCl_4$, also auf ein Äthyloxylutidin, hindeuten.

Der Paramidoacetessigester wird durch Brom heftig angegriffen und unter Entwicklung von Bromwasserstoff zersetzt. Wird zu Acetparamidoacetessigester in Schwefelkohlenstoff Brom hinzugefügt, so erhält man Krystalle vom Schmelzpunkte 138—140°; eine Brombestimmung lieferte Zahlen, welche auf ein Bromadditionsprodukt, $C_8H_{13}Br_2NO_3$, ungefähr passen. Dasselbe giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff ab. Setzt man Brom zur ätherischen Lösung des Amids selbst, so scheidet sich Bromammonium ab, und der Äther enthält ein stechend riechendes Öl, wahrscheinlich gebromten Acetessigester.

Auch Acetessigsäureisamylester wird durch Ammoniak in ein dem Paramidacetessigester ganz analoges Produkt verwandelt, das im Vakuum zwischen 190—195° siedet und die Formel $C_9H_{17}NO_3$ besitzt. (Lieb. Ann. **226**. 294—322. Aus der Inaug.-Dissert. des Vf's. Würzburg 1883. 8. Okt. Univ.-Lab. Würzburg.)

Mary E. Owens und **F. R. Japp**, *Über Kondensationsprodukte von Benzil mit Äthylalkohol.* Bei der Darstellung von Benzilsäure durch Erhitzen von Benzil mit alkoholischem Kali beobachtete Jena die Bildung einer neutralen, bei 200° schmelzenden Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_2$ (**70**. 339). Limpricht und Schwanert erhielten denselben Körper durch Erhitzen von Benzoin mit alkoholischem Kali an der Luft und schlossen daraus, dafs er ein Derivat des Benzoins von der Formel $C_{30}H_{26}O_4$ sei. Die Vff. haben den Körper durch länger fortgesetzte Einwirkung sehr verdünnter alkoholischer Kalilösung auf Benzil in der Kälte in gröfserer Menge dargestellt und eine Ausbeute von 60 p. c. erhalten. Die Analysen führten zu der Formel $C_{30}H_{24}O_4$, wonach die Bildung nach der Gleichung:

$$2C_{14}H_{10}O + C_2H_6O = C_{30}H_{24}O_4 + H_2O$$

erfolgt.

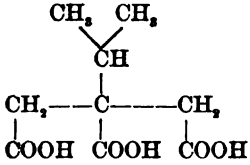
10 g kaustisches Kali wurden in 2500 ccm Alkohol gelöst und 200 g fein gepulvertes Benzil zu der Lösung gesetzt. Das Ganze wurde tüchtig geschüttelt und 14 Tage lang unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Der neue Körper schied sich allmählich als ein krystallinisches Pulver ab. Nach der Reinigung hat er den Schmelzpunkt 200 bis 201°, krystallisiert aus Alkohol mit 1 Mol. Alkohol, welcher von Limpricht und Schwanert übersehen zu sein scheint. Beim Krystallisieren aus Benzol nimmt er Benzol auf. Durch Erhitzen mit Essigsäure entsteht ein Kondensationsprodukt mit Essigsäure, doch konnte kein wirkliches Acetylderivat erhalten werden, und zwar weder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, noch von Acetylchlorid. Ein anderes Kondensationsprodukt von der Formel $C_{46}H_{34}O_4$, welches bei 232° schmolz, wurde in der Mutterlauge aufgefunden. Die Vff. haben die Einwirkung von verdünntem alkoholischem Kali auf Benzoin studiert und werden nähere Mitteilungen darüber machen. (Chem. N. **50**. 282. 12. [4.] Dez. 1884, London Chem. Soc., Journ. Chem. Soc. **47**. 90—94. Januar.)

J. Bredt, *Über die Konstitution der Camphoronsäure.* Durch Einwirkung der Salpetersäure auf Campher wurde neben der Camphersäure die Camphoronsäure (Kachler, **71**. 676; **77**. 565) erhalten. Vf. stellte es sich zur Aufgabe, zu ermitteln, ob diese letztere Säure eine Laktonsäure sei, was von einigen Seiten behauptet wurde (Kissling, Inaug.-Dissertat. Tübingen 1878; Neugebauer, Inaug.-Dissertat. Würzburg 1883). Die zu den Versuchen nötige Camphoronsäure wurde aus Mutterlaugen, welche von der Darstellung der Camphersäure herrührten, nach der Angabe Kachler's abgeschieden. Die Reinigung der Säure geschah durch Zersetzen ihres Bariumsalzes und Ausschütteln mit Äther. Aus dem Rückstande, der nach dem Verdunsten des Äthers bleibt, wird das Kalksalz hergestellt, aus dem man die Camphoronsäure mit dem Schmelzpunkt 136—137° erhält. — Das Bariumsalz $(C_9H_{11}O_6ba_3)$ ist im lufttrocknen Zustande wasserfrei. Das camphoronsaure Calcium, hergestellt durch annäherndes Neutralisieren einer mäfsig verdünnten wässerigen Lösung der Säure mit Kalkmilch, hat die Zusammensetzung $C_9H_{11}O_6ca_3 + 6H_2O$. — Das Silbersalz entsteht durch Zersetzen einer siedenden Lösung des Kalksalzes mittels Silbernitrat; es hat die Formel $C_9H_{11}O_6Ag_3 + H_2O$.

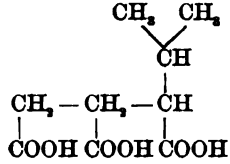
Aus dem getrockneten Silbersalz läfst sich mittels Jodäthyl der *Triäthyläther* der *Camphoronsäure* herstellen; derselbe ist eine fast geruchlose Flüssigkeit vom Siedepunkt 301°. Leitet man nach Kachler in die alkoholische Lösung der Säure Salzsäuregas ein, so erhält man fast ausschliefslich den sauren *Diäthyläther der Camphoronsäure*, welcher sich bei der Destillation unter Abspaltung von Alkohol in den Monoäthyläther

(Siedepunkt 302°) verwandelt. — Die Bildung eines Anhydrids unter Abspaltung von Alkohol erfolgt in ganz ähnlicher Weise wie bei der Destillation des sauren Methyl- und Äthyläthers der Camphersäure; jedoch entsteht in diesem Falle aus dem gebildeten Alkohol sofort der neutrale Äther der Camphersäure, während nur zur anderen Hälfte Camphersäureanhydrid neben Wasser auftritt. — Der Umstand, dafs die Camphoronsäure nicht nur zwei, sondern auch einen neutralen Äther bildet, macht es erforderlich, auch die Untersuchung von HJELT (**80**. 359) über die Amide der Camphoronsäure, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die Äther entstehen, zu wiederholen, umsomehr, da seine bisherigen Resultate eine einfache Erklärung nicht zulassen.

Der Camphoronsäure kommt die Formel zu: $C_6H_{11}\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$, sie kann als Isopropyltricarballylsäure aufgefafst werden, und zwar entweder von symmetrischer oder unsymmetrischer Struktur. Welche der beiden Formeln:



oder



ihr zukommt, wird sich vielleicht durch die synthetischen Versuche zu ihrer Darstellung entscheiden lassen, mit denen Vf. zur Zeit beschäftigt ist. (LIEB. Ann. **226**. 249—61. 11. Sept. 1884. Bonn.)

A. Staub und **W. Smith**, *Über einige Derivate des Isodinaphtyls.* In einer früheren Arbeit haben die Vff. angegeben, dafs die Dinaphtyle durch vorsichtige Oxydation die entsprechenden isomeren Naphtoesäuren geben. Sie haben später gefunden, dafs das Isodinaphtyl einer gelinden Oxydation nicht unterworfen werden kann. Starke Salpetersäure giebt in der Kälte ein Nitroprodukt, verdünnte Salpetersäure in geschlossenem Rohre Phtalsäure, Kaliumpermanganat ebenfalls Phtalsäure; Chromsäure in Eisessig Isodinaphtylchinon $C_{20}H_{10}O_4$ als gelbes amorphes, bei 250—260° unter Zersetzung schmelzendes Pulver. Durch Einwirkung von starker Salpetersäure wurde ein Tetranitroprodukt $C_{20}H_{10}(NO_2)_4$ als gelbbraunes, amorphes, bei 150° unter Zersetzung schmelzendes Pulver erhalten. Durch Einwirkung von Zinkstaub entstand daraus ein Tetraamidokörper. Zum Schlufs geben die Vff. eine Zusammenstellung der Verbindungen dieses auffallend stabilen Dinaphtyls. (Chem. N. **50**. 282. 12. [4.] Dez. 1884, London Chem. Soc., Journ. Cem. Soc. **47**. 104. Januar.)

S. Cotton, *Einwirkung der Metalle auf Chloralhydrat.* Die meisten Metalle bewirken, wenn sie mit einer wässerigen Lösung von Chloralhydrat in Berührung kommen, die Zersetzung des letzteren, wobei sich ein Chlorid des entsprechenden Metalls bildet. Der Grad dieser Zersetzung hängt von der Temperatur, von der Natur des Metalls und von der Verteilung des letzteren ab. Der Vf. teilt in dieser Arbeit die Beobachtungen mit, welche er über die Einwirkung von Zink und Eisen gemacht hat. (Bull. Paris **42**. 622—625. 20. Dez. 1884.)

H. Weidel und **K. Hazura**, *Zur Kenntnis einiger Hydroprodukte der Cinchoninsäure.* Die Methyltetrahydrocinchoninsäure, $C_{10}H_{10}N(CH_3)O_2$, wird, wenn man sie längere Zeit auf 100° erhitzt, in eine ölige Substanz verwandelt (**82**. 258). Dieses Öl haben die Vff. genau untersucht. Es siedet bei 297—299° (unkorr. 744,3 mm), ist nahezu farblos, wird aber bald gelb und färbt sich an feuchter Luft blau; in Wasser nahezu unlöslich, in Äther, Alkohol und verdünnten Säuren leicht löslich; färbt sich mit Salpetersäure intensiv blutrot. Die Analyse hat ergeben, dafs das Öl als ein Anhydrid aufzufassen ist, welches nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Methyltetrahydrocinchoninsäure}}{2(C_{11}H_{13}NO_3 + H_2O)} = \underset{\text{Anhydrid}}{C_{22}H_{24}N_2O_5} + 3H_2O$$

entsteht. Die Richtigkeit dieser Formel konnte zwar nicht durch eine Dampfdichtebestimmung kontrolliert werden, findet aber ihre Bestätigung durch die Einwirkung von Salzsäure auf das Öl bei 150°, wodurch unter Abspaltung von Methylchlorid die salzsaure Tetrahydrocinchoninsäure gebildet wird:

$$C_{22}H_{24}N_2O_5 + H_2O + 4HCl = 2CH_3Cl + 2(C_{10}H_{11}NO_3HCl).$$

Der Zerfall der öligen Verbindung bei der Einwirkung von Salzsäure, sowie die gefundene Zusammensetzung charakterisieren jene als ein nach der Formel $\begin{matrix} C_9H_9N(CH_3)—CO \\ C_9H_9N(CH_3)—CO \end{matrix} > O$ zusammengesetztes Anhydrid. Dieses erleidet eine bemerkenswerte Umwandlung, wenn es mit Ätzkali erwärmt wird. Hierdurch entsteht eine neue Säure, welche die Vff. als *Homohydrocinchoninsäure* $C_{11}H_{13}NO_2$ bezeichnen. Sie bildet perlmutterglänzende Krystallschuppen des monoklinen Systems, ist weder in kaltem noch in warmem Wasser löslich, leicht in Äther, Alkohol und Benzol; von Ligroin wird sie nur in der Siedehitze gelöst und scheidet sich beim Erkalten zum gröfsten Teil wieder aus. Sie löst sich sowohl in Basen als auch in verdünnten Säuren, färbt sich beim Liegen an der Luft, namentlich in feuchtem Zustand hellblaurot und zersetzt sich nach einiger Zeit vollständig; durch Salpetersäure wird sie blutrot gefärbt; Schmelzpunkt 125° C. (unkorr.); sie ist eine äufserst schwache Säure, und ihre Salze sind sehr zersetzlich. Sie verbindet sich auch mit Säuren, z. B. mit Salzsäure zu $C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2 + HCl + H_2O$ und giebt mit Methyljodid ein gut krystallisierendes Additionsprodukt, $C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2, CH_3J + H_2O$. Letzterem läfst sich das Jod durch Silberoxyd entziehen, wodurch *Methylhomohydrocinchoninsäure*, $C_{10}H_9(CH_3)N.(CH_3)O_2 + H_2O$, entsteht. Vor einigen Jahren hat A. W. Hofmann (Ber. Chem. Ges. **14**. 659) die bedeutsame Entdeckung gemacht, dafs aus dem Piperidin ein Kohlenwasserstoff entsteht, wenn das Trimethylpiperylammoniumhydroxyd der trockenen Destillation unterworfen wird. Letztere Substanz ist das Produkt der erschöpfenden Methylierung des Piperidins. Die Zwischenprodukte, welche Hofmann durch die successive Einwirkung von Jodmethyl (und entsprechende Entjodung) erhalten hat, lassen sich, wie folgt, ausdrücken.

Aus der Verbindung: Methylpiperidin, $C_5H_{10}N(CH_3)$, wird durch die weitere Methylierung die Verbindung: Dimethylpiperidin, $C_5H_9(CH_3)N.(CH_3)$, aus welcher endlich die Verbindung: Trimethylpiperylammoniumhydroxyd, $C_5H_9(CH_3)N.(CH_3)(CH_3)OH$, hervorgeht.

Der Verlauf der Methylierung der Tetrahydrocinchoninsäure scheint eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Verlaufe der Methylierung des Piperidins zu besitzen. Aus der Tetrahydrocinchoninsäure entsteht die Verbindung: Methyltetrahydrocinchoninsäure, $C_{10}H_{10}N(CH_3)O_2$, welche leicht in die Verbindung: Homohydrocinchoninsäure, $C_{10}H_9(CH_3)NHO_2$, übergeführt werden kann, welche endlich die Verbindung: $C_{10}H_9(CH_3)N(CH_3)O_2 + H_2O$ liefert. Es mufs daher auch in diesem Falle ein Eintritt, beziehungsweise eine Wanderung der Methylgruppe vom Stickstoff in den hydrierten Pyridinkern der Tetrahydrocinchoninsäure erfolgen. Bei einer Oxydation wäre in diesem Falle aus der Homohydrocinchoninsäure die Bildung einer Chinolindicarbonsäure zu erwarten. Schon früher hat aber Weidel (a. a. O.) hervorgehoben, dafs keines der gebräuchlichen Oxydationsmittel die Tetrahydrocinchoninsäure in Cinchoninsäure rückverwandelt. Leider hat auch die Anwendung der verschiedensten Oxydationsmittel auf die Homohydrocinchoninsäure nicht den erhofften Erfolg gehabt. Trotzdem aber haben die Vff. die Wanderung der Methylgruppe, wie sie glauben, sichergestellt durch das Resultat der Einwirkung von Schwefelsäure auf Homohydrocinchoninsäure.

Hierdurch wurde eine Sulfosäure von der Formel $C_{10}H_8(SHO_3)N$ erhalten, welche mit 1 Mol. Wasser krystallisiert. Nach dieser Zusammensetzung entsteht sie aus der Homohydrocinchoninsäure durch Kohlensäureabspaltung, Oxydation und gleichzeitige Sulfurürung und ist als eine *Lepidinsulfosäure* zu betrachten. Sie ist eine sehr schwache Säure und bildet leicht zersetzliche Salze. Ihre Bildung aus der Homohydrocinchoninsäure beweist unter allen Umständen, dafs eine Methylgruppe in dieser Säure in den hydrierten Pyridinkern eingetreten ist. Conform der Hofmann'schen Reaktion dürfte auch durch weitere Methylierung der Homohydrocinchoninsäure ein Produkt zu erhalten sein, welches, sowie das Trimethylpiperylammoniumhydroxyd unter Abspaltung von Trimethylamin das Pyperilen liefert, unter Abspaltung von Trimethylamin eine stickstofffreie aromatische Säure geben wird. (Monatsh. f. Chem. **5**. 643—55. [4.] Dez. 1884. Wien, Barth's Laborat.)

Rudolf Benedikt und **Carl Hazura**, *Über das Morin*. 2. Abhandlung. Die Vff. haben in ihrer ersten Mitteilung (**84**. 377. 538) als Formel des Morins $C_{15}H_8H_6$ angegeben, dabei jedoch bemerkt, dafs die bei der Analyse gefundenen Zahlen sich auch ebenso gut auf die zuerst von Löwe aufgestellte Formel $C_{15}H_{10}O_7$ beziehen lassen. Um eine Entscheidung hierüber zu treffen, haben sie einige Substitutionsprodukte des Morins dargestellt, welche bei der Analyse Resultate gaben, die weit besser mit der Formel $C_{15}H_{10}O_7$ in Einklang zu bringen sind, so dafs sie dieselbe jetzt für die weitaus wahrscheinlichere halten. Es wurden dargestellt: mehrere Bromderivate und die Morinsulfosäure, $C_{15}H_9O_7SO_3H + 2H_2O$. (Monatsh. f. Chem. **5**. 667—73. [11.*] Dez. 1884. Wien.)

E. Grimaux, *Über das Verhalten von Leucin und Tyrosin zum Phosphoroxychlorid.* Behandelt man Leucin mit Phosphoroxychlorid, so erhält man ein amorphes Produkt, welches nach dem Waschen mit siedendem Wasser sich in geringer Menge in Alkalien löst. Fällt man diese Lösung durch Salzsäure, so scheidet sich ein gallertartiges Produkt ab, welches durch Ammoniak gelöst wird. Durch Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks erhält man eine Lösung, welche die charakteristischen Eigenschaften der kolloidalen Körper besitzt. Sie koaguliert durch Zusatz von Kochsalz und giebt mit Kupfersulfat und Kali die sogen. Biuretreaktion. Behandelt man ein Gemenge von Leucin und Tyrosin mit Phosphoroxychlorid in derselben Weise, so erhält man eine kolloidale Lösung, welche, bei Gegenwart von Salzen durch Erwärmen koaguliert, ebenfalls die Biuretreaktion giebt, durch das MILLON'sche Reagens rot und durch Salpetersäure gelb gefärbt wird. Man kann diesen Körper als einen wahren Eiweifskörper ansprechen, von denen er die Hauptreaktionen besitzt. Leider ist es schwierig, gröfsere Mengen davon darzustellen. Das Produkt der Einwirkung des Phosphoroxychlorides auf Leucin besteht zum gröfsten Teile aus einem trocknen, in Alkalien unlöslichen Pulver, und nur ein kleiner Teil (5—10 p. c.) nimmt an der Bildung des Eiweifskörpers teil. (Bullet. Paris **42.** 545 bis 546. 5. Dez. 1884.)

W. v. Schröder, *Über das Pelletierin.* (Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **18.** 381—400. Lab. f. experim. Pharmakol. zu Strafsburg.)

Paul Schuchardt, *Untersuchungen über Leichenalkaloide.* Vf. benutzte behufs chemischer Isolierung der beim Faulen des menschlichen Muskelfleisches entstehenden Fäulnisalkaloide die von F. SELMI (Ptomaïne or Alcaloidi cadaveri cc. Memorie del Prof. FR. SELMI, Bologna 1881) angegebene Methode und erhielt dabei Körper von giftiger Wirkung auf den tierischen Organismus; es scheint, als ob bei langsamer Fäulnis ein in seinen Wirkungen mehr an die Gruppe des Muscarins (Speichelfluſs, Dyspnoe, Darmwirkung) erinnerndes Ptomaïn entstanden wäre, und stände dieser Befund dem BRIEGER'S (Berl. Klin. Wochenschr. April 1884) am nächsten, welcher bei der raschen Fäulnis von Pferdefleisch bei Bluttemperatur ein gleichfalls muskarinartig wirkendes amorphes Alkaloid neben einem unwirksamen krystallinischen erhalten hatte. (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. **18.** 296—315. Physiol. Inst. Marburg.)

O. Hesse, *Synthese des Homochinins.* PAUL und COWNLEY (Pharm. Journ. Transact. [3.] **15.** 221) haben die vom Vf. früher (**84.** 935) mitgeteilten Versuche über das Homochinin wiederholt und gefunden, daſs sich zwar aus Homochinin mittels Natronlauge sehr leicht Chinin darstellen läſst, daſs aber die Menge desselben doch nur etwa die Hälfte des angewandten Homochinins beträgt, in dem der Rest des letzteren in der Natronlauge gelöst bleibt und ein besonderes Alkaloid ist, das sie Cupreïn nannten. Angesichts der Differenz mit seinen Ansichten hat Vf. das Homochinin von neuem geprüft, und zwar in seiner Auflösung in Benzol, und Resultate erhalten, welche die betreffenden Angaben von PAUL und COWNLEY bestätigten. In einem Versuche wurde die Menge des entstandenen Chinins zu 52 p. c. gefunden, woraus sich die Menge des Cupreïns, als Rest des Homochinins gedacht, zu 48 p. c. ergeben würde.

Das Cupreïn krystallisiert aus Äther in farblosen, konzentrisch gruppierten Prismen vom Schmelzp. 191°; es löst sich ohne Fluoreszenz in verdünnter überschüssiger Schwefelsäure, jedoch giebt diese Lösung mit Chlor und Ammoniak die grüne Färbung, wenngleich nicht so intensiv, wie Chinin. Es bildet sowohl mit Basen, als mit Säuren Verbindungen.

Um reines Homochinin darzustellen, löst man Cupreïn und Chinin in dem oben ermittelten (48 zu 52) Verhältnisse in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, fällt diese Lösung mit Ammoniak und schüttelt das Gefällte mit Äther aus. Aus dem Äther krystallisiert das Homochinin. Dieses ist eine Verbindung gleicher Teile Cupreïn und Chinin, deren Formel Vf. demnächst mitteilen wird.

Da sich das Cupreïn ziemlich leicht aus China cuprea darstellen läſst, so dürfte es sich empfehlen, das Homochinin zukünftig anstatt in der jetzt üblichen Weise synthetisch darzustellen. (LIEB. Ann. **226.** 240—43. 5. Okt. 1884.)

E. Salkowski und **H. Salkowski,** *Zur Kenntnis der Eiweifsfäulnis.* 2. *Die Skatolcarbonsäure.* In dieser Abhandlung beschreiben die Vff. die Darstellung und Eigenschaften der von ihnen schon früher (Ber. Chem. Ges. **13.** 191. 2217) erwähnten Skatolcarbonsäure und knüpfen daran Mitteilungen über die seitdem gewonnenen Erfahrungen. (Ztschr. physiol. Chem. **9.** 8—22. Nov. [23. Juli] 1884. Berlin.)

7. Analytische Chemie.

G. Schlegel, *Über die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, ihren Oxyden und Chloriden mit Chlor und Sauerstoff.* Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung der Arbeit von C. Bötsch (**82**· 193) und stellt sich die Beantwortung der Frage zur Aufgabe, welche Verbrennungsprodukte sich bilden, wenn man einen gasförmigen Kohlenwasserstoff mit Sauerstoff und Chlor verpufft. Verbrennt der aus dem Kohlenwasserstoffe frei werdende Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser, oder aber verbindet er sich mit Chlor zu Chlorwasserstoff?

Die Versuche wurden der Reihe nach mit Methan, Äthan, Propan, Butan, Methyläther, Methylchlorid, Äthylchlorid, Acetylen, Äthylen und Kohlenoxyd in einem Apparate angestellt, welcher dem von Bötsch angewandten (l. c.) sehr ähnlich war. Bei denselben gelangte 1. Chlor und Sauerstoff im Überschusse gegen die genannten Verbindungen und 2. Chlor in einer zur Verbrennung des in diesen enthaltenen Wasserstoffes unzureichenden Menge zur Verwendung.

Die Versuche ergaben eine Bestätigung und Erweiterung des von Bötsch gefundenen Satzes, da ihr Ergebnis sich wie folgt formulieren läfst:

„Bei der Verpuffung eines Gemenges von Chlor, Sauerstoff und einem Kohlenwasserstoffe verbrennt erst dann Sauerstoff mit dem Kohlenwasserstoffe, wenn die vorhandene Menge Chlor nicht hinreichend ist, sich mit der in dem Kohlenwasserstoffe enthaltenen Quantität Wasserstoff zu Chlorwasserstoff zu verbinden“.

Die mit Äthylen, Sauerstoff und Chlor ausgeführten Versuche lieferten keine brauchbaren Ergebnisse, weil das Äthylen sich schon im Dunkeln mit dem Chlor zu Äthylenchlorid verbindet.

Die in der Abhandlung mitgeteilten Beobachtungen haben folgende spezielle Ergebnisse geliefert:

Wird ein Kohlenwasserstoff, welcher nur im Lichte von Chlor angegriffen wird, mit überschüssigem Sauerstoffe und überschüssigem Chlor im Dunkeln zusammengebracht und die Mischung durch den Funken entzündet, so verbrennt glatt aller Kohlenstoff zu Kohlensäure und aller Wasserstoff zu Chlorwasserstoff. Es geht weder Chlor an den Kohlenstoff, noch Sauerstoff an den Wasserstoff. Reicht bei überschüssigem Sauerstoffe das Chlor nicht hin zur Verbrennung sämtlichen Wasserstoffes zu Chlorwasserstoff, so wird der Rest des Wasserstoffes zu Wasser verbrannt. Reicht bei überschüssigem Chlor der Sauerstoff nicht aus zur Verbrennung sämtlichen Kohlenstoffes zu Kohlensäure, so entsteht neben Kohlensäure auch Kohlenoxyd, und zwar um so mehr, je weniger Sauerstoff vorhanden ist. Es bildet sich in der Regel etwas mehr Kohlensäure, als bei einer möglichst gleichförmigen Verteilung des Sauerstoffes auf den vorhandenen Kohlenstoff hätte entstehen können, so dafs letzterer nicht ganz vollständig in den Verbrennungsprodukten erscheint. Was aus diesem fehlenden kleinen Teile wird, hat Vf. nicht sicher ermittelt; es scheint, dafs er mit Wasserstoff (vielleicht zugleich mit Chlor) verbunden bleibt; denn es wird in der Regel etwas weniger Chlor verbrannt, als für sämtlichen Wasserstoff erfordert würde.

Reicht weder Chlor noch Sauerstoff aus, so wird Kohle abgeschieden und die Verbrennung bleibt unvollständig.

Ähnlich wie die Kohlenwasserstoffe verhalten sich auch die Chloride und Oxyde derselben, indem sie ihren Kohlenstoff an Sauerstoff, den Wasserstoff an Chlor abgeben. Eine Folge dieses Verhaltens ist, dafs bei der Verbrennung mit Sauerstoff das Chlormethyl (und wohl auch seine Homologen) glatt zu Kohlensäure und Salzsäure zerfällt.

Bemerkenswert sind die allerdings unvollständig gebliebenen Versuche mit Methyloxyd, in denen bei unzureichendem Sauerstoffe und wenig überschüssigem, oder auch ebenfalls unzureichendem Chlor eine grofse Menge des Wasserstoffes im freien Zustande abgeschieden, das Chlor zu einem nicht unerheblichen Teile vom Kohlenstoffe gebunden wurde. In diesen Umsetzungen zeigt sich deutlich der Einfluſs der Masse der konkurrierenden Stoffe. In den beiden ersten Versuchen, in denen mehr Chlor vorhanden war, als der Wasserstoff zu binden vermocht hätte, teilte sich das Chlor ungefähr gleich zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff; im dritten dagegen, wo weniger Chlor zugesetzt, aber auch weniger nicht an Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffes übrig war, wurde das Chlor zum gröfsten Teile vom Wasserstoffe gebunden. Die Versuche sind indessen zu wenig zahlreich, als dafs aus ihnen das diesen Massenwirkungen zu grunde liegende Gesetz abgeleitet werden könne. Zu bemerken ist ferner, dafs in der Verteilung der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff auf Sauerstoff und Chlor keine derartige Massenwirkung nachweisbar ist, wie sie nach dem von Guldberg und Waage aufgestellten Gesetze in Flüssigkeiten stattzufinden pflegt. Allerdings war dieses auch kaum zu erwarten, da die Verpuffung der Gase kein umkehrbarer Prozefs ist, wie diejenigen Vorgänge, für welche das Guldberg-Waage'sche Gesetz zutrifft. (Lieb. Ann. **226**. 133—74. 8. Sept. 1884. Tübingen.)

Karl Zulkowsky und **Karl López**, *Zur Bestimmung der Halogene organischer Körper.* (Monatsh. f. Chem. **5**. 537—58. Dez. [Nov.] 1884.)

W. Lenz, *Über einige Titrierungen mit Kaliumpermanganat.* Der Vf. hat mehrere Versuchsreihen ausgeführt, um festzustellen, inwieweit die Permanganatlösung zur Bestimmung organischer, in Wasser aufgelöster Substanzen brauchbar ist. Die Versuche wurden zunächst in saurer Lösung ausgeführt. Dabei hat sich herausgestellt, dafs weder für Zucker noch für Glycerin brauchbare Resultate erhalten wurden. Die Abweichungen von der Theorie waren so grofs, dafs sich die Methode nicht einmal zur relativen Bestimmung der organischen Substanz eignet. Überdies schwankten die einzelnen Resultate untereinander sehr. (Ztschr. anal. Chem. **24**. 34—41. Jan. [Nov. 1884.] Münster.)

Karl Holthof, *Ein einfaches Aufschliefssalz.* Als ein solches kann das reine Natriumdicarbonat (Natrium bicarb. cryst. puriss. der Handlungen) dienen, welches mit dem aufzuschliefsenden Silikat innig gemengt wird. Man nimmt davon 12—15mal soviel, als das Silikat beträgt. Hiervon bringt man etwa $^1/_4$ auf den Boden des Platintiegels, mischt das Silikatpulver mit einem starken Viertel des Salzes in einem erwärmten Schälchen aufs innigste, bringt das Gemisch mit einem weiteren Viertel des Salzes auf Glanzpapier zusammen und mischt thunlichst weiter, füllt dann die Masse in den Tiegel, spült mit dem Rest an Salz Schale, Papier etc. gut ab und füllt denselben gleichmäfsig auf den Tiegelinhalt. Den wohl bedeckten Tiegel, welcher vollkommen zur Hälfte gefüllt sein kann, erhitzt man zunächst vorsichtig über einer mäfsigen Flamme bis zu schwachem Glühen des Bodens, verstärkr die Flamme in der nächsten Viertelstunde nur sehr allmählich bis zum schwachen Glühen der unteren Tiegelhälfte und läfst darauf diese eine weitere Viertelstunde vollauf glühen, ohne dafs indes der Inhalt zum Schmelzen kommt. Erst dann schmilzt man die Masse ein und läfst eine Zeit lang ruhig fliefsen. Bei Anwendung eines MUENCKE'schen oder STÖCKMANN'schen Brenners wird die Benutzung eines Gebläses überflüssig. Selten wird man nur ein Tröpfchen der Schmelze am Tiegeldeckel finden, und die kleine Mühe des subtileren Mischens lohnt sich reichlich durch einen glatten Verlauf der Arbeit. (Ztschr. anal. Chem. **23**. 499—501.)

Otto Schweissinger, *Zur Trennung von Jod und Brom.* Vf. hat die von PHILIP S. BRITO (S. 27) publizierte „Trennungsmethode für Jod bei Gegenwart grofser Mengen von Brom" geprüft und kommt auf Grund seiner Versuche zu den Schlüssen, 1. dafs das Gelingen der BRITO'schen Probe vollständig abhängig von der Menge des angewandten Kupfer- resp. Eisensalzes und des Chlors ist und 2. dafs sich dieselbe nicht eignet, irgend eine Verbesserung der Trennungsmethode von Brom und Jod herbeizuführen. (Pharm. Ztg. **29**. 853. Heidelberg.)

U. Kreusler, *Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffes.* 1. Über Apparat und Methode der gasvolumetrischen Stickstoffbestimmung nach DUMAS etc.: a. Zur allgemeinen Kritik des Verfahrens; b. Beschreibung eines modifizierten Verfahrens der volumetrischen Stickstoffbestimmung. (Landw. Vers. Stat. **31**. 207—240.)

Antonio Longi, *Mafsanalytische Bestimmung der Salpetersäure.* (Ztschr. anal. Chem. **24**. 23—26; C.-Bl. 1884. 475.)

Carl Mohr, *Über die quantitative Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure und der Phosphorsäure im Dicalciumphosphat.* (Ztschr. anal. Chem. **23**. 487—491. Nov. 1884.)

E. Ernest Graves, *Über die Bestimmung von Kohlenstoff im Phosphor.* Der Verf. giebt zuvörderst einen Überblick über die hierauf bezüglichen Arbeiten. LEEDS kam zuerst durch theoretische Betrachtungen zu der Ansicht, dafs Kohlenoxyd durch nascierenden Sauerstoff oxydiert wird; er und BAUMANN bestätigten dies durch Versuche. Andererseits behauptete REMSEN und SOUTHWORTH, dafs Kohlenoxyd, selbst in kleinster Menge, durch Ozon nicht oxydiert wird. Neuerlich haben REMSEN und KEISER einen Apparat beschrieben, welcher so eingerichtet ist, dafs er keine Spur organischer Substanz enthält. Er besteht aus einer Verbrennungsröhre mit Kupferoxyd und zwei Waschflaschen mit Natriumhydrat und einer dritten mit Bariumhydrat; hieran schliefst sich eine Kugelröhre mit einer konvexen Phosphorscheibe, welche so liegt, dafs ihre gekrümmte Seite über die Oberfläche einer Lösung von Kaliumdichromat in Schwefelsäurehydrat hervorragt. Die Kupferoxydröhre wird zur Dunkelrotglut erhitzt und dann Luft hindurchgeleitet, so dafs dieselbe, wenn sie zum Phosphor in die Kugelröhre gelangt, eine Temperatur von etwa 24° C. hat. In diesem Fall entwickelt sich eine reichliche Menge eines weifsen Rauches während der ganzen Dauer des Versuchs als Zeichen, dafs eine lebhafte Oxydation des Phosphors stattfindet. Die aus der Kugelröhre tretende ozonisierte Luft wurde durch zwei Waschflaschen mit reinem Wasser geleitet und passierte dann eine mit konzentrierter Bariumhydratlösung gefüllte Flasche, welche durch Anfügung einer kleinen mit Natriumhydrat gefüllten Röhre vor der Berührung mit der Luft geschützt war. Wurde

nur Luft durch den Apparat eine genügend lange Zeit geleitet, so entstand ein Niederschlag in der Barytwasserflasche, der allerdings nicht sehr bedeutend war. Der Phosphor mufs also als kohlenstoffhaltig angesehen werden; in der That wird er auf ähnliche Weise durch Kohle reduziert, wie das Bor, Silicium und Eisen, welche ebenfalls kohlenstoffhaltig sind. Versuche zur quantitativen Bestimmung schlugen anfangs fehl, doch mufste man schliefsen, dafs der Kohlenstoff sich in chemischer Verbindung mit dem Phosphor befindet. Seitdem ist auch die quantitative Bestimmung ausgeführt. Die Methode besteht darin, ein bekanntes Gewicht Phosphor durch reine Salpetersäure zu oxydieren, die Reduktionsgase der letzteren zu beseitigen und die Kohlensäure zu bestimmen. Hierdurch wurden ungefähr 0,04 p. c. gefunden. Wenn diese Menge auch gering ist, so ist sie doch ausreichend, um die obigen Resultate zu erklären. Nach REMSEN hat nun BAUMANN abermals Versuche mitgeteilt, welche bestätigen, dafs die Oxydation des Kohlenoxyds durch feuchte Luft bei Gegenwart von Phosphor dennoch stattfindet, und die Frage ist somit immer noch eine offene. (Chem. N. **50**. 257. 28. [6.] Nov. 1884, London Chem. and Phys. Soc.)

J. Bongartz, *Mafsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Alkalien, Calcium, Magnesium, Eisen und Thonerde mit besonderer Anwendung zur Wertbestimmung von Düngemitteln.* (Arch. Pharm. [3.] **22**. 846—854.)

H. Beckurts, *Die Arsenprobe der Pharmakopöe.* Der Vf. gelangt zu folgenden Schlüssen: Die Arsenprobe der deutschen Pharmakopöe ist nicht allein zur Prüfung pharmazeutischer Präparate auf Arsen, sondern auch für chemische Zwecke, wenn es sich um Nachweis geringer Mengen Arsen handelt, sehr brauchbar, sobald an Stelle von Jodlösung Bromwasser und Carbolsäurewasser treten, und die zur Auflösung gelangende Menge Zink so geringe Mengen von Phosphor, Antimon und Schwefel enthält, dafs Silberpapier durch das mittels desselben aus reiner Säure entwickelte Wasserstoffgas nicht gefärbt wird. (Pharm. Centralh. **26**. 10. 1. Jan. Braunschweig.)

Thomas M. Chatard, *Bestimmung der Alkalien in Silikaten.* WALTHER HEMPEL (**81**. 705) hat zur Aufschliefsung der Silikate Wismutsubnitrat empfohlen, und zwar soll man 1 Teil Silikat auf 20 Teile des Salzes (entsprechend 10 Teilen Wismutoxyd) anwenden. In den Ber. Chem. Ges. (**14**. 2427) ist statt des Wismutsubnitrats auch Wismutoxyd empfohlen. Der Vf. hat dieses Verfahren seit sechs Monaten vielfach angewendet und unter Anwendung von Wismutoxyd stets gute Resultate erhalten. Dabei hat er gefunden, dafs man nicht 10 Teile, sondern höchstens 2 Teile Wismutoxyd auf 1 Teil des aufzuschliefsenden Minerals anzuwenden braucht. Beide werden fein gepulvert und gemischt und im Platintiegel anfänglich gelinde und dann immer stärker, zuletzt 15 Minuten lang bis zur vollen Rotglut erhitzt.

Hat man ein saueres Silikat aufzuschliefsen, so tritt immer vollständige Schmelzung ein, während bei basischen Silikaten die Masse nur zusammensintert. Es war stets vollständige Zersetzung eingetreten, wenn die Masse soweit zusammengesintert war, dafs sie beim Herausnehmen aus dem Tiegel sich leicht zerreiben liefs. Deshalb hatte sich als vorteilhaft ergeben, bei der Aufschliefsung saurer Silikate zur Verhinderung des Schmelzens eine dem Silikat gleiche Menge Calciumcarbonat zuzusetzen. Durch diesen Kunstgriff wird das Schmelzen verhütet und die weitere Behandlung der geglühten Masse erleichtert. Man bringt die erkaltete Masse in eine Schale und übergiefst sie mit verdünnter Salzsäure. Durch Erhitzen im Wasserbad tritt rasch Lösung ein, wobei ein etwa unzersetzt gebliebener Anteil des Silikats als Pulver zurückbleibt, welches leicht von der flockig ausgeschiedenen Kieselsäure zu unterscheiden ist. Wird eine vollständige Analyse des Silikates verlangt, so dampft man zur Trockne, scheidet die Kieselsäure wie bei der Sodaschmelze ab, beseitigt das Wismut durch Schwefelwasserstoff etc. Sollen blofs die Alkalien bestimmt werden, so setzt man Ammonium und Ammoniumcarbonat hinzu, filtriert, scheidet die Magnesia nach den bekannten Methoden ab und bestimmt im Filtrat die Alkalien. (Chem. N. **50**. 279. 12. Dez. 1884.)

H. Beckurts, *Untersuchungen über die Prüfungsmethoden des Natrium bicarbonicum auf Gehalt an Natriummonocarbonat.* (Pharm. Centralh. **25**. 586—88 u. folgde.)

John J. Hood, *Über die Bestimmung des Eisens durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart von freier Salzsäure und Chloriden.* Die Bestimmung des Eisens durch Kaliumpermanganat in Lösungen, welche freie Salzsäure enthalten, ist bekanntlich unsicher wegen der Einwirkung dieser Säure auf das Permanganat und überdies wegen der gelben Farbe, welche die Lösung annimmt, so dafs dadurch die Endreaktion maskiert wird. Im Laufe einer gröfseren Untersuchung hat der Vf. gefunden, dafs die Gegenwart von Chloriden in ähnlicher Weise nachteilig wirkt. Dabei ist er auf ein Mittel zur Abhilfe dieses Übelstandes gekommen. Dasselbe besteht darin, der Lösung einige Kubikzentimeter einer

konzentrierten Lösung von Magnesiumsulfat zuzusetzen, bevor man sie titriert. Hierdurch wird wahrscheinlich Ferrisulfat, anstatt Eisenchlorid gebildet, wodurch das Auftreten der gelben Farbe vermieden wird. Es hat sich ergeben, dafs auch andere Sulfate, z. B. Ammoniumsulfat, eine ähnliche Wirkung äufsern. Die folgenden Versuche lassen den günstigen Einfluſs eines solchen Zusatzes erkennen.

Die zu titrierende Lösung enthielt 0,7 g Eisen als Chlorür in 250 ccm. Hiervon wurden zu jedem Versuche 10 ccm, enthaltend je 0,028 g Eisen, genommen. Das Titrieren geschah mit einer 10 ccm-Bürette, mittels deren man noch 0,02 ccm ablesen konnte. Mittels einer Lösung von Ferrosulfat und einer anderen von Kaliumdichromat wurde festgestellt, dafs 10 ccm der obigen Eisenchlorürlösung 9,41 ccm der Permanganatlösung verlangten.

Die folgenden Versuche ergaben, wieviel Kubikzentimeter von letzterer unter den verschiedenartigen, in der Tabelle näher angegebenen Bedingungen nötig waren:

10 ccm $FeCl_2$-Lösung:		ccm $KMnO_4$
+ 0,1 g freie HCl	verlangen	9,54
„ + 1 g $MgSO_4$		9,43
+ 0,2 g freie HCl		9,55
„ + 1 g $MgSO_4$		9,44
+ 0,3 g freie HCl		9,55
„ + 1 g $MgSO_4$		9,43
+ 0,5 g freie HCl		9,57
„ + 1 g $MgSO_4$		9,46
+ 1 g freie HCl		9,65
„ + 2 g $MgSO_4$		9,48

Bei Gegenwart von Chloriden wurden ähnliche Resultate erhalten. Es wurden zwei Lösungen dargestellt, indem man jedesmal 0,7 g Eisendraht in Salzsäure, resp. Schwefelsäure auflöste. 10 ccm der Ferrosulfatlösung verlangten 9,29 ccm Kaliumpermanganat, während 10 ccm der Eisenchlorürlösung die folgenden Mengen verlangten:

		ccm $KMnO_4$
10 ccm $FeCl_2$-Lösung:	verlangen	9,42
+ 1 g $MgSO_4$		9,31
+ 0,5 g AmCl		9,62
„ + 1 g $MgSO_4$		9,33
+ 0,5 g $MgCl_2$		9,45
„ + 1 g $MgSO_4$		9,34
+ 0,5 g $BaCl_2$		9,47
„ + 1 g $MgSO_4$		9,31
+ 0,5 g $ZnCl_2$		9,51
„ + 1 g $MgSO_4$		9,34
+ 0,5 g $CaCl_2$		9,46
„ + 1 g $MgSO_4$		9,33

Von den zugesetzten Chloriden bewirkte das Ammoniumchlorid den gröfsten Fehler, auch wurde die Lösung dadurch am stärksten gelb gefärbt. Der Zusatz von Magnesiumsulfat hob in allen Fällen die Gelbfärbung auf und gab Resultate, die der Wahrheit auf wenige Hundertstel Kubikzentimeter nahe kommen. (Chem. N. **50**. 278—79. 12. Dez. 1884.)

Kleine Mitteilungen.

Thallin, das neuste Antiseptikum, ist Tetrahydroparachinanisol und verdankt seinen Namen der Eigenschaft seiner Salze, durch oxydierende Mittel sich grün zu färben. Man wendet salzsaures, schwefelsaures und weinsaures Thallin, sowie salzsaures Äthylthallin in Dosen von 0,25—0,75 g an. (Wien. med. Wochenschr. 1884. Nr. 45.)

Elastischer Firnis, besonders für die Leitungsdrähte verwendbar. Dieser wird dargestellt, indem man Kolophonium mit Kautschuk mittels Wärme schmilzt, was so lange zu geschehen hat, bis beides innig vermischt eine gleichartige Masse bildet; sodann setzt man unter Umrühren auf 8 Tle. Kolophonium und 3—$3^1/_4$ Tle. Kautschuk ungefähr $^3/_4$—$^5/_4$

Gewichtstle. Terpentin- oder Leinöl hinzu. Dieser Firnis dient gleichzeitig als wasserdichter Anstrich für Leitungsdrähte bei elektrischer Beleuchtung, für Telephon- und Telegraphendrähte und gewährt Vorteile, da derselbe nicht hygroskopisch ist. Übrigens kann die Lösung des Kautschuks auch auf andere bekannte Weisen mittels Kohlenwasserstoffen, als Benzol etc., oder Schwefelkohlenstoff geschehen und in diese Lösung das Kolophonium eingetragen und wie oben verfahren werden. Außerdem mischt man, bei Anwendung dieses Firnisses als gleichzeitigen feuerfesten Überzug für elektrische Leitungsdrähte, noch Mennige, Bleiglätte, weißen Vitriol, gebrannte Umbraerde etc. der Masse bei, wozu dann Leinöl und Leinölfirnis noch unter Erwärmung eingerührt wird. Anstatt des Kolophoniums bedient man sich auch des Asphalts und Kohlenteers. Alle erdenklichen Variationen von Beimischungen nach vorstehendem Schema wurden durch das Patentamt in Washington bereits patentiert, und wird deshalb obige Vorschrift vielen von Nutzen sein. (Techniker; Ind.-Bl. **21**. 377—78.)

Die russische Petroleumindustrie. Die mächtige Entwicklung der russischen Petroleumindustrie hat in Fachkreisen große Aufmerksamkeit erregt und dürfte darüber eine dem „Engineering" entnommene Mitteilung gewiß von allgemeinem Interesse sein.

Das tiefste Bohrloch im Balkandistrikte ist das von NOBEL BROTHERS Nr. 31 zu Schaclan Bazaar, dasselbe hat eine Tiefe von 825 Fuß. Die Petroleumlager von Baku sind in geringerer Tiefe erschlossen, und Jahre werden vergehen, bevor die in Amerika gebräuchliche Tiefe von 1000 Fuß erreicht ist.

Der jetzige Zufluß in Tiefen von 100—600 Fuß ist so bedeutend, daß kein Grund vorliegt, tiefer zu gehen, zumal da dem zeitigen Bedarfe mehr wie reichlich genügt wird, und schon viele Arbeiten in Voraussicht eines baldigen stärkeren Absatzes nach Europa ausgeführt werden. Das spezifische Gewicht des Rohöles schwankt zwischen 0,780 und 0,890, die verschiedenen Teufen zeigen in dieser Beziehung keinen Unterschied.

Die Art des Bohrens ist die amerikanische mit einigen Modifikationen, die Techniker sind schwedische und deutsche Ingenieure, die Arbeiter sind Armenier und Tartaren, welche zu billigen Preisen und zuverlässig arbeiten. Das zu durchbohrende Gestein besteht aus wechselnden Schichten von Sand und Felsen, erstere verursachen oft langwierige Störungen wegen der darin befindlichen Kieselsteine. Der Durchmesser des Bohrloches ist 10—14 Zoll, die Dicke der Ausfütterung $= {}^1/_8$—$^3/_{16}$ Zoll.

Wird die Ölschicht erreicht, so entsteht meistens ein längere Zeit andauerndes kräftiges Ausströmen von leichtem Kohlenwasserstoffe. Der Druck ist dabei häufig so groß, daß der ganze Bohrapparat herausgeschleudert wird. Man hat, um der Bildung einer Ölfontaine vorzubeugen, einen eisernen Deckel auf das Bohrloch geschraubt, jedoch sehr oft ist der Verschluß nicht gelungen. Beim Anbohren des Öles in NOBEL BROTHERS Bohrloch Nr. 25 explodierte das Gas und schleuderte das Bohrgestänge von 500 Fuß Länge heraus. Früher wurde die Bohrlochröhre ohne Verpackung eingesetzt, jetzt teuft man 29—30 Fuß tief die Erde um das Bohrloch ab und schüttet Asphalt hinter das Rohr. Diese Dichtung hat sich zum Aufbringen des Rohrdeckels sehr bewährt.

Sobald das Herausspritzen des Öles aufhört, wird mit dem ordentlichen Pumpen begonnen. Die dazu benutzten Cylinder fassen 50 Gallonen und haben am Boden einen Hahn, welcher sich beim Aufsetzen öffnet und beim Aufheben schließt. Wird der Zufluß schwächer, so bohrt man tiefer und ist man stets sicher, Öl zu finden.

Die Sammelzisternen entleeren das Öl in hölzerne Röhren, welche dasselbe zu außerhalb des Werkes liegenden Teichen, auch Ölseen genannt, leiten. Nachdem sich der Sand abgesetzt hat, wird das Öl aus den Teichen in eiserne Reservoire gepumpt, aus denen dasselbe 8—10 Mln. weit mittels eiserner Rohrleitungen zu den Raffinerien geleitet wird. Petroleumbohren ist eine freie Industrie und bedingt keine Konzession, das erforderliche Land kauft man von der Regierung oder den Grundbesitzern zu 10—40 M. pro russische Quadratklafter. Genannte Leitungen, von denen es bis jetzt acht giebt, verbinden nicht allein das Bohrterrain mit den Raffinierwerken, sondern auch diese unter einander, und plant man zur Zeit eine kolossale Ausdehnung der Leitungen in der Richtung nach Europa zu.

Nach einem bereits vor sieben Jahren ventilierten Projekte sollte eine Leitung von 1000 Mln. Länge von Baku entlang des Kaukasus hergestellt werden und Anschluß an das südöstliche russische Eisenbahnnetz suchen. Ebenso sind zwei andere Leitungen zu dem Schwarzen Meere und nach dem Persischen Golfe projektiert, um den asiatischen Markt zu sichern.

Ungefähr 200 kleinere Raffinerien existieren neben dem kolossalen NOBEL'schen Etablissement, welche das Rohöl kaufen und die Produkte „Schmieröl, Leuchtöl" und die festen Rückstände des Destillationsprozesses verkaufen.

Letzterer wird in Retorten vorgenommen und finden die einzelnen Destillationsstufen bei 140, 150 und 160° statt. Das bei 160° erzeugte Brennöl, Kerosine genannt, ist das beste und giebt das Bakuröhöl 27 p. c., gegen 70—75 p. c. des water white American Petroleum; dahingegen sind seine Produktionskosten wenige Pence pro Tonne. Das Urteil Sachverständiger geht

dahin, dafs das russische Öl in einigen Beziehungen dem amerikanischen vorzuziehen ist, und obgleich der Photometer für letzteres ein günstigeres Resultat zeigt, so giebt doch das russische Öl eine gute, nicht rufsende Flamme, nicht allein im Anfange, sondern andauernd, was bei dem amerikanischen Stoffe nicht der Fall ist.

Die Gesamtproduktion an Petroleum betrug im Jahre 1883 206 000 t, das Doppelte von dem des Jahres 1879 und das Zehnfache von der Ausbeute im Jahre 1873.

Das Kerosin findet Absatz in ganz Rufsland und den anschliefsenden Ländern Preufsen und Österreich, auf der anderen Seite geht es bis Askabad, Teheran, türkisch Burdestan und bis Alexandrien, Konstantinopel und Marseille.

Das Schmieröl stellt das amerikanische Produkt ganz in den Hintergrund und werden die zu produzierenden 27 000 t pro Jahr den Bedarf der ganzen Welt decken können. Benzin, Vaseline und Teerfarben werden erst in geringeren Quantitäten produziert, doch ist noch der Petroleumrückstände Erwähnung zu thun, von denen NOBEL BROTHERS allein jährlich 450 000 t zur Verfügung haben. Die Tonne Petroleumrückstand hat den Heizeffekt von 3 t Kohlen, woraus sich ein enormer Gewinn an Heizmaterialien für Lokomotiven, Dampfschiffe und Fabriken ergiebt. Eine grofse Menge von Lokomotiven der Grazi-Tsarihin-Bahn in Rufsland sind daher schon auf den Brand von Petroleumrückständen umgebaut.

Unter gewöhnlichen Verhältnissen kann damit eine kalte Lokomotive in 50—55 Minuten zu Volldampf gebracht werden, und ist das Wasser schon vorgewärmt, so genügen 20—25 Minuten. (Ztschr. d. V. deutsch. Eisenb.-Verwalt.; B.- u. H.-Ztg. **43**. 518.)

Über Cellulosefabrikation, von PHIL. DESSAUER. Die ersten greifbaren Anhaltspunkte, dafs es überhaupt möglich sei, aus Pflanzen ein Papier herzustellen, soll der Superintendent und Botaniker Dr. JAC. CHRIST. SCHÖFFER in Regensburg gegeben haben, welcher im J. 1765 einen Oktavband veröffentlichte, worin er Muster und Beschreibung verschiedener Pflanzen gab, welche er ohne Beimischung von Hadern in Papier verwandeln konnte. Gleichzeitig erwähnt er einer Anzahl Gelehrten, welche schon vor ihm mit vieler Wahrscheinlichkeit dargelegt hätten, dafs man beim Papiermachen keineswegs nur allein und notwendig an die Lumpen oder leinenes Zeug gebunden sei, sondern dafs man, da Lumpen ihren ersten Ursprung von Hanf und Flachs haben, auch aus anderen zum Pflanzenreiche gehörenden Stoffe Papier machen könne.

Der aus Karlsruhe stammende Ingenieur KARL HOFMANN, früher technischer Direktor deutscher und amerikanischer Papierfabriken, jetzt Herausgeber der Papierzeitung in Berlin, sagt in seinem praktischen Handbuche der Papierfabrikation, welches, nebenbei gesagt, das anerkannt beste Werk über diesen Industriezweig ist, dafs er ein Exemplar eines im Jahre 1801 in London erschienenen Buches eines MATTHIAS KOOPES besitze, welches in zweiter Auflage einen geschichtlichen Bericht über die Stoffe enthalte, welche von der frühesten Zeit der Erfindung des Papieres an dienten. Darin wird insbesondere des Strohes und des Holzes als jener Stoffe gedacht, womit man ohne Zusatz von Hadern ganz reines und weifses Papier machen könne. HOFMAN sagt in seinem oben erwähnten Handbuche, dafs die letzten fünfzehn Seiten des in seinem Besitze befindlichen Werkes aus dem Jahre 1801 auf Papier gedruckt seien, welches ganz aus Holz bestehe. Dasselbe habe eine helle Gemslederfarbe und sei ziemlich rauh; offenbar seien die Fasern nicht in reinem Zustande aus dem Holze gewonnen, sondern von inkrustierenden Bestandteilen begleitet; aber das Papier sei trotzdem stark und zäh, der Druck klar.

Weiterer, in den Jahren 1818 und 1820 zur Veröffentlichung gelangter Arbeiten, das Holz auf chemischem Wege zu behandeln, erwähnt Dr. RUDEL in seinem Centralblatte für die deutsche Papierfabrikation Nr. 43; es wurden aber immer nur Proben in kleineren Mengen gemacht, welche noch viel zu wünschen übrig liefsen.

Zu einem regelmäfsigen wirklichen Fabrikbetriebe kam es erst im J. 1865, nachdem das Verfahren, aus dem Holze auf mechanischem Wege ein für die Papierfabrikation verwendbares Material zu schaffen, bereits ein Industriezweig geworden war. Ein Engländer, Namens HOUGHTON, kam beim Kochen von Stroh mit Ätznatronlauge, wie es durch MELLIER schon im Jahre 1854 eingeführt worden war, zufällig auf den Gedanken, in ähnlicher Weise, nur mit höherer Dampfspannung und stärkerer Ätznatronlauge, Holz zu behandeln. Derselbe war damals in einer amerikanischen Fabrik zu Manajunk bei Philadelphia angestellt, und so kam es, dafs der Holzzellstoff fabrikmäfsig zuerst jenseits des Ozeans hergestellt und uns von dort auf der Pariser Ausstellung 1867 bekannt wurde.

HOUGHTON selbst ging nach England zurück, verband sich dort mit einem Kesselschmied Namens LEE, und von diesem wurden die allmählich in Deutschland, Schweden und Norwegen entstandenen Fabriken angeregt. Bald bildeten sich nun auch andere Verfahren, welche zwar auf gleichem chemischen Vorgange beruhten, aber sich durch andere Bauart der Kocher unterschieden. Während man nach System LEE mit horizontalen Kochern fabriziert, bedient sich das SINCLAIR'sche Verfahren der senkrecht stehenden Apparate, und das des Ingenieurs HAHN kugelförmiger.

Es ist eine altbekannte Thatsache, dafs jeder neue Industriezweig erst seine sogen. Kinder-

krankheiten durchmachen mufs, und es ist dies auch ganz natürlich, wenn man bedenkt, dafs Fabriken ins Leben gerufen werden, zu deren Betrieb ein durch Erfahrung geschultes Personal nicht aufzutreiben war. Es mufste also jede Fabrik diese Erfahrungen erst durch den Betrieb selbst erlernen, und auf diese Weise wurden sie für die ersten Unternehmer meist recht teuer erkauft.

Die Kocher litten unter dem hohen Drucke, welcher angewandt werden mufs, um das Holz in seine Fasern zu zerlegen; der Verbrauch an Ätznatron fiel schwer ins Geld, und das Fabrikat selbst hatte mit Vorurteilen aller Art zu kämpfen. Erst seit dem Jahre 1880 kann man sagen, sind die in den siebziger Jahren ins Leben gerufenen Holzzellstofffabriken in die Zeit gewinnbringender Arbeit eingetreten, und dies ist zum Teil dem kollegialischen Austausche der gesammelten Erfahrungen zu danken, wodurch sich die erworbenen Kenntnisse gegenseitig ergänzen, und wodurch nicht nur das Interesse jedes einzelnen gefördert wurde, sondern auch die Fabrikation selbst. Diese konnte ja nicht gleich auf der Höhe stehen, und da die Güte des Fabrikates anfänglich noch viel zu wünschen übrig liefs, wurde das Vorurteil, welches gegen Cellulose in den Papiermacherkreisen herrschte, eher noch bestärkt als beseitigt. Der Papierfabrikant glaubte, es sei nicht möglich, aus dem Holze eine reine und doch kräftige Faser herzustellen, bezweifelte die Möglichkeit, sie weifs zu bleichen, und auch über die Behandlung im Holländer gingen die Ansichten auseinander.

Die Cellulosefabrikanten hatten also nicht allein mit der Schwierigkeit der Fabrikation, sondern auch mit jener des Absatzes zu kämpfen. Es würde zu weit führen, hier das Nähere auszuführen, was alles geschehen mufste, um zu dem jetzigen Standpunkte der Celluloseindustrie zu gelangen. Nicht zum wenigsten ist dies dem Umstande zu danken, dafs sich die Aschaffenburger Papierfabrik darauf verlegte, nur Papiere aus Cellulose und Holzstoff, also einer Mischung von chemisch und mechanisch zubereitetem Holze, mit Ausschlufs von Hadern, zu fertigen, und hierdurch den greifbaren Beweis zu liefern, was sich alles ohne das bisher für unentbehrlich gehaltene Material herstellen läfst.

Man versteht es heute, eine bessere nnd brauchbarere Cellulose nicht unwesentlich billiger herzustellen, als vor vier bis sechs Jahren, und dies hat auch für den Verbrauch die günstigste Wirkung gehabt. Der Schwerpunkt der Rentabilität lag lange Zeit hindurch in der Wiedergewinnungsfrage der Soda.

Zu einer Kochung von etwa 60 Ctr. Holz gebraucht das System LEE 13 Ctr. kaustische Soda, und von dieser soviel als möglich zurückzugewinnen, war die Aufgabe, welche in den meisten Fabriken als gelöst zu betrachten ist. Allerdings vollzieht sich diese Wiedergewinnung nicht ohne entsprechenden Kohlenverbrauch in den Abdampföfen, aber sie ist nicht allein durch Ersparnisse an Soda bedingt, sondern auch, weil das Fortlaufen der Laugenwasser zu Streitigkeiten mit der Nachbarschaft führen würde, geboten.

Die Höhe des Kapitals, welches die Anlage einer Cellulosefabrik erforderte, der Mangel an wirklich erfahrenen Betriebsleitern, die Schwerfälligkeit des Absatzes, welcher durch fortwährend sinkende Hadernpreise beeinträchtigt wurde, und die Enttäuschungen, welche die mit grofsen Rentabilitätserwartungen entstandenen Fabriken erlitten hatten, hielten das Entstehen neuer derartiger Werke mit Recht zurück, und erst, als sich nach jahrelangem Streben der Umschwung zum besseren vollzogen hatte, stellten sich die Anzeichen neuer Unternehmungslust auf diesem Gebiete ein. Ehe diese jedoch zum Austrage gekommen war, wurde die Aufmerksamkeit aller sich für die Celluloseindustrie interessierenden Kreise auf ein neues Produkt gelenkt.

Schon im J. 1866 hatte sich der Ingenieur TILGHMANN in England das Verfahren, Holz mit einer Lösung von doppeltschwefligsaurem Kalk unter Druck in seine Fasern aufzulösen, patentieren lassen, und die Besprechung hierüber in öffentlichen Druckschriften hatte Chemikern in Deutschland sowohl als auch in Österreich und Schweden Anlafs zu Versuchen nach dieser Richtung gegeben. In Deutschland war es Dr. MITSCHERLICH, Prof. an der Forstlehranstalt Hannov. Münden, welcher zuerst die Herstellung der sogen. Sulfitcellulose ins Leben rief, während gleichzeitig ECKMANN, sowie FRANKE in Schweden und Baron Ritter v. ZAHONY in Österreich diese Fabrikationsmethode zur Ausbildung brachten. Dieselbe erforderte nur halb so viel Anlagekapital, wie die seitherige Behandlung des Holzes mit Ätznatron; sie bedurfte nicht dieses teueren Stoffes, sowie der Wiedergewinnungsarbeiten und versprach noch gröfseren Gewinn. Es ist also ganz erklärlich, dafs sich nun die Unternehmungslust auf den neuen Stoff warf, dessen Herstellung zudem durch das Patent noch als eine Art Monopol für den Patentinhaber und seine Cessionäre betrachtet werden kann.

Es hatte nun für den Laien den Anschein, als ob der neue Cellulosestoff den alten verdrängen würde; für den Fachmann jedoch konnte es keinen Augenblick zweifelhaft sein, dafs dies, weil beide Stoffe nicht gleich, nicht möglich sei. Zwar herrscht bei beiden Fabrikationen die Absicht vor, das Holz in seine Fasern zu zerlegen, und sie wird auch bei der Behandlung mit Ätznatron insofern erreicht, als bei diesem Prozesse die Pflanzenzelle von den sie umgebenden inkrustierenden Bestandteilen freigelegt wird. Bei der Behandlung mit doppeltschwefligsaurem Kalk aber vollzieht sich diese Freilegung der Fasern nicht, sondern es gehen die inkrustierenden

Bestandteile eine chemische Verbindung ein, welche dem also gewonnenen Stoffe zwar Weiße und Festigkeit verleihen, ihn aber als reinen Faserstoff nicht mehr erscheinen lassen. Heute ist wohl kein Fachmann mehr darüber im Zweifel, daſs beide Stoffe berufen sind, neben einander zu bestehen und sich zu ergänzen. Weil sie aber nicht genau gleich sind, wird der nach dem Natronverfahren hergestellte Stoff einfach Cellulose oder Holzzellstoff genannt, während der nach dem Sulfitverfahren erzeugte Stoff mit Sulfitcellulose bezeichnet werden dürfte.

Kein Zweifel ist nun, daſs diese Sulfitcellulose billiger herzustellen und deshalb auch eines gröſseren Absatzes fähig ist; die billigere Herstellung ist schon in erster Linie durch die gröſsere Gewichtsausbeute bedingt. Während die Natroncellulosefabrikanten nur 22—25 p. c. Stoff aus dem Holze erzielen und auch nicht viel mehr erzielen können, weil dasselbe nicht höheren Prozentsatz an Fasern enthält, gewinnt man im Sulfitverfahren die doppelte Masse, weil mit den Fasern auch eine Menge der inkrustierenden Bestandteile des Holzes im Stoffe verbleibt und auſserdem chemische Verbindungen entstehen, welche das Gewicht desselben erhöhen. Nicht minder löst sich die Frage der Ausgaben für Chemikalien zu gunsten des Sulfitverfahrens, und so dürfte dieser Stoff, was den Preis anbelangt, künftighin eine Stelle zwischen dem mechanisch geschliffenen Holzstoffe, der natürlich noch billiger herzustellen ist, und den wirklich reinen Fasernstoffen, einnehmen. Hiermit aber füllt er eine Lücke aus; denn der mechanische Holzstoff konnte, wo es galt, ein festes, haltbares Papier zu erzielen, nicht genügen. (Vortrag, gehalt. im Frankf. Ingenieurverein; Ztschr. d. Vereins d. Ing.; D. Ind.-Ztg. **25.** 513—14.)

Knochen und Elfenbein zu färben. *Rot* zu färben, kocht man Abfälle von Scharlachtuch in Wasser und giebt nach und nach Perlasche hinzu, bis alle Farbe ausgezogen ist. Die Farbe wird dann mit ein wenig Alaun geklärt und die Flüssigkeit durch ein Linnentuch geseiht. Man taucht dann das Elfenbein oder die Knochen in verdünntes Scheidewasser (1 Tl. Säure und 2 Tle. Wasser), dann entfernt man sie und legt sie in die Scharlachfarbe, bis man die erforderliche Färbung erlangt hat. Das Scheidewasser darf aber nicht zu stark sein und die Artikel dürfen in demselben auch nicht zu lange liegen bleiben. Das sicherste ist, vorerst einen kleinen Versuch mit einem kleinen Stücke Knochen zu machen, und sobald man sieht, daſs das Scheidewasser die Fläche des Knochens ein wenig rauh macht, muſs man es sogleich aus demselben herausnehmen und in die Färbeflüssigkeit legen, welche warm erhalten werden soll, aber nicht zu heiſs sein darf. Ein wenig Übung mit diesen Vorsichtsmaſsregeln setzt in den Stand, jede beliebige Schattierung dieser Farbe erlangen zu können. Wenn man nun irgend welche Teile an den Knochen ungefärbt haben will, deckt man diese Teile mit Wachs oder Paraffin, durch die dann die Farbe nicht dringt (auf solche Weise kann man auch Schrift auf Knochen erzeugen).

Schwarz zu färben, löst man Silbersalpeter in dreimal seiner Menge Wassers auf und legt den Knochen oder das Elfenbein in diese Auflösung ungefähr eine Stunde lang; dann entfernt man es und setzt es dem Sonnenlichte aus, infolge dessen es schneller eine starke schwarze Färbung annehmen wird.

Grün zu färben, legt man den Elfenbei- etc. Artikel in eine Lösung von Grünspan und Salmiak oder schwaches Scheidewasser (von derselben Stärke, als oben beim Rotfärben angegeben), wobei man die Zeit, wie lange es darin bleiben soll, genau bemessen muſs.

Blau zu färben, wird der zu färbende Gegenstand, gerade wie vorhin angegeben, erst grün gefärbt und dann in eine starke Lösung von Perlasche in Wasser getaucht.

Gelb zu färben, legt man den betreffenden Artikel in eine Lösung von Alaun in Wasser und erhält dieselbe einige Zeit lang im Kochen. Dann aber entfernt man ihn und legt ihn in eine heiſse Beize von Gelbwurz in Wasser. Hier läſst man den Artikel ungefähr eine halbe Stunde liegen und die gelbe Färbung wird sich währenddem entwickeln.

Bei all diesen Vorrichtungen muſs man aber beobachten, daſs die Knochen oder das Elfenbein nur sehr allmählich und vorsichtig getrocknet werden müssen, damit sie keine Risse erhalten. (D. Ind.-Ztg. **25.** 487—88.)

Leuchtgas aus mit Kalk versetzter Kohle. Die Versuche, welche man in englischen Gasfabriken mit einem Kalkzuschlage zu der Kohle, ehe sie in die Retorten gefüllt wird, angestellt hat, scheinen erfolgreichen Eingang in der Praxis gefunden zu haben. „Iron“ bespricht einen Besuch in den Tunbridge Wells Gas Works, woselbst der Prozeſs, nach seinem Erfinder COOPER-Prozeſs genannt, seit dem 31. Okt. 1883 in Anwendung ist. Der Prozeſs besteht darin, daſs der Kohle vor ihrer Einführung in die Retorten $2^1/_2$ p. c. ihres Gewichtes Kalk, der vorher mit Wasser in der Höhe seines eigenen Gewichtes gelöscht wird, also im ganzen 5 p. c. des Kohlengewichtes zugeschlagen wird. Auf den Tunbridge Wells Gas Works, deren Bedeutung (sie bereiten jährlich über 3 Mill. Kubikmeter Gas aus 10 550 t Kohlen) den besten Beweis liefert, daſs der COOPER-Prozeſs das Versuchsstadium überwunden hat, wird das Verfahren in folgender Weise in Anwendung gebracht: Die Kohlen und der Kalk werden in die Fabrik auf Eisenbahngeleisen eingefahren und beide auf besonderen Sturzhalden gelagert. Vor denselben werden sie

in dem oben angegebenen Verhältnisse zusammengebracht und in eine Mühle geworfen, in welcher die Materialien pulverisiert und innig vermengt werden. Das fertige Gemisch wird alsdann mittels Elevatoren in die über den Retorten liegenden Beschickungsbehälter gehoben und von dort mittels maschineller Vorrichtungen in die Retorten eingeführt. Die Retortengase passieren nach ihrem Austritte noch einen Karburierungsapparat, wodurch die Bildung von Naphtalin verhütet wird. Die Absaugung des Gases geschieht mittels eines Dampfstrahl-Exhaustors. Durch die Kondensationsröhren von 457 mm Durchmesser geht eine 102 mm dicke Rohrleitung, durch welche je nach Bedarf Dampf oder heiße Luft zur Erwärmung der Gase im Winter, oder kaltes Wasser zur Erniedrigung der Temperatur im Sommer geführt werden kann. Von diesen Kondensatoren geht das Gas zu den Waschräumen, wo es in der allgemein üblichen Weise von seinem Ammoniakgehalte befreit wird. Von den Waschräumen wird es nach den Eisenoxyd enthaltenden Reinigungsapparaten geführt, deren sechs vorhanden, wovon aber stets nur zwei im Gebrauche sind. Von hier endlich geht das Gas durch den Stationsmesser nach den zwei Gasometern von je 8500 cbm Rauminhalt. Aus dieser Beschreibung geht hervor, daß man dort die Kalkreiniger gänzlich entbehrt, da die sonst von ihnen zu verrichtende Arbeit vielmehr in den Retorten selbst geleistet wird. Außerdem sind die Eisenoxydreiniger, seit Einführung des neuen Prozesses, d. h. seit zehn Monaten, noch nicht geöffnet worden, und nach ihrem jetzigen Zustande zu urteilen, scheinen sie mindestens noch weitere zehn Monate zu halten. Solange man in Tunbridge Wells noch nach dem alten Verfahren arbeitete, pflegte man die Oxydreiniger alle zehn Tage und die Kalkreiniger einmal in der Woche zu öffnen, so daß also jetzt eine doppelte, mit Kosten verknüpfte Störung vermieden wird. Außerdem wird durch ein erhöhtes Ammoniakausbringen ein weiterer Gewinn erzielt. In Tunbridge Wells wird das dort gewonnene Ammoniakwasser direkt auf Sulfat verarbeitet, und stellt sich seit Einführung des COOPER-Prozesses die Mehrproduktion nach Aussage der Verwaltung auf nicht weniger als 30 p. c. Nicht unerwähnt darf bleiben, daß der zurückbleibende Koks von erheblich besserer Qualität und auch gänzlich schwefelfrei ist. So sonderbar der letztere Umstand auch auf den ersten Blick erscheint, so findet er doch leicht seine Erklärung: er geht nämlich in der Retorte Verbindungen ein, welche in der Asche zurückbleiben. Alle diese Vorteile, schließt „Iron" seinen Bericht, lassen es wünschenswert erscheinen, daß die Gasanstalt zu Tunbridge Wells nicht länger mehr als das einsame Beispiel eines mit Erfolg gekrönten Systemes dastehe. (Stahl und Eisen; Ind.-Bl. **21**. 417—18.)

Inhalt: Beckurts, H., Arsenprobe 106; Prüfung von Natrium bicarbonicum 106. — Benedikt, R., und K. Hazura, Morin 102. — Bongartz, J., Bestimmung der Phosphorsäure 106. — Bredt, J., Camphoronsäure 100. — Chatard, Th. M., Bestimm. der Alkalien in Silikaten 106. — Collie, J. N., Einwirk. des Ammoniaks auf Acetessigester 98. — Cotton, S., Einwirkung der Metalle auf Chloralhydrat 101. — Dessauer, Ph., Cellulosefabrikation 109. — Draper, H. N., Apparat zur Entw. kleiner Mengen Schwefelwasserstoff 98. — Elastischer Firnis 107. — Graves, E. E., Bestimmung von Kohlenstoff in Phosphor 105. — Grimaux, E., Verhalten von Leucin und Tyrosin zum Phosphoroxychlorid 103. — Hesse, O., Synthese des Homochinins 103. — Holthof, K., Einfaches Aufschließsals 105. — Hood, J. J., Best. des Eisens 106. — Knochen und Elfenbein zu färben 111. — Kreusler, U., Bestimm. des Stickstoffes 105. — Lenz, W., Titrierung mit Kallumpermanganat 105. — Leuchtgas aus mit Kalk versetzter Kohle 111. — Longi, A., Bestimm. der Salpetersäure 105. — Mohr, K., Bestimm. der Phosphorsäure 105. — Owens, M. E., und F. R. Japp, Kondensationsprod. von Benzil mit Äthylalkohol 100. — Raoult, F. M., Einwirk. von Wasser auf lösliche Doppelsalze 97. — Russische Petroleumindustrie 108. — Salkowski, E. und H., Eiweißfäulnis 103. — Schlegel, G., Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Chlor und Sauerstoff 104. — v. Schröder, W., Pelletierin 103. — Schuchardt, P., Leichenalkaloide 103. — Schweissinger, O., Trennung von Jod und Brom 105. — Staub, A., und W. Smith, Derivate des Isodinaphtyls 101. — Thallin 107. — Theegarten, A., Apparat zur Erzeugung von Leuchtgas 98. — Weidel, H., und K. Hazura, Hydroprodukte der Cinchoninsäure 101. — Zulkowsky, K., und K. Lépez, Best. der Halogene organ. Körper 105.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraße 5.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 7. **Chemisches** 18. Februar 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Eine Modifikation der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungs-Methode,

von

Dr. H. Wilfarth,

Assistent an der Versuchsstation Bernburg.

(Zweite Mitteilung.)

In meiner ersten Mitteilung über denselben Gegenstand (S. 17) erwähnte ich der Thatsache, dafs ein Zusatz gewisser Metalloxyde die oxydierende Wirkung der Schwefelsäure auf die organische Substanz wesentlich beschleunigt. Ich hatte zunächst das Kupferoxyd ins Auge gefafst und konstatiert, dafs ein Zusatz desselben die Operation abkürzt, ohne die Genauigkeit der Resultate zu beeinträchtigen.

Ganz ähnlich wirkt das Eisenoxyd; seine Löslichkeit ist noch geringer, doch kann man dieselbe durch Phosphorsäure vermehren und dann fast so schnelle Wirkung wie durch Kupfer erzielen. Kupfer wie Eisen zeigen aber beide den Übelstand, dafs sie durch ihre Farbe den Endpunkt der Reaktion verdecken, ersteres giebt eine grüne, letzteres eine in der Hitze gelbe Farbe.

Das Quecksilber besitzt die gröfste Löslichkeit in Schwefelsäure und übt demgemäfs den intensivsten Einfluſs auf die Oxydation aus, auch ist das Salz desselben vollkommen farblos. Nur hat es, wie schon in voriger Mitteilung erwähnt wurde, die unangenehme Eigenschaft, mit Ammoniak Verbindungen zu liefern, die sich durch Lauge nur sehr langsam zersetzen.

Die grofsen Vorzüge des Quecksilbers bewogen mich, auf Mittel zu sinnen, dem genannten Übelstande zu begegnen, und fand ich als bequemstes und sicherstes, die Ausfällung als Schwefelquecksilber. Man hat nur nötig, der alkalischen Flüssigkeit eine Lösung von Schwefelkalium zuzufügen; der Niederschlag kann in der Flüssigkeit verbleiben, er hat sogar den Vorteil, dafs er Stofsen (wenigstens bei Anwendung von Kalilauge) verhindert und somit das Zink erspart. Es liegt darin ein wesentlicher Nutzen, denn wenn man nicht zu den teueren reinen Präparaten greifen will, gelingt es schwer, salpeterfreie Kali-, und noch schwieriger Natronlauge zu bekommen, und ganz geringe Spuren Salpetersäure geben, durch das Zink zu Ammoniak reduziert, schon bemerkbare Fehler. Man bekommt daher bei dem gewöhnlichen Kjeldahl'schen Verfahren leicht zu hohe Zahlen, wovon man sich durch einen blinden Versuch leicht überzeugen kann. Will man übrigens noch Zink anwenden, so steht dem nichts im Wege, nötig ist es aber nicht, denn

ein Stofsen tritt nur selten (wahrscheinlich, wenn ein zu grofser Überschufs von Lauge gegeben wurde), und nie so heftig, dafs es schädlich werden könnte, ein.

Nur einmal, als ich Natronlauge benutzte, bemerkte ich heftiges Stofsen; durch Zink läfst sich aber auch in diesem Falle ruhiges Sieden erzielen, und man kann es um so unbedenklicher verwenden, als die Gegenwart eines Überschusses von Schwefelkalium die Reduktion der Nitrate, wie auch eine Wasserstoffentwicklung, verhindert oder sehr verringert.

Zur Bereitung der Schwefelkaliumlösung löst man etwa 40 g Kalium sulfuratum depur. in 1 Liter Wasser. Um den Gehalt festzustellen, löst man $^1/_2$ g Quecksilberoxyd in Schwefelsäure, macht mit Lauge alkalisch und läfst Schwefelkaliumlösung aus einer Bürette in die heifse Flüssigkeit, bis ein Tropfen auf Bleipapier einen deutlich braunen Fleck macht, und diese Reaktion bei längerem Kochen bleibt. Auch gegen FEHLING'sche Lösung läfst sich in derselben Weise titriert der Gehalt feststellen.

Es ist zweckmäfsig, bei der Analyse einen reichlichen Überschufs von Schwefelkalium anzuwenden, erst wenn man doppelt und dreimal soviel, als theoretisch nötig ist, nimmt, tritt in der Vorlage ein Geruch nach Schwefelwasserstoff auf; die Resultate werden aber dadurch nicht geändert. Wendet man zu wenig Schwefelkalium an, so dauert die vollständige Austreibung des Ammoniaks entsprechend länger, doch gelingt sie auch in diesem Falle schliefslich vollständig. Bei Anwendung der genügenden Menge geht das Ammoniak ebenso rasch wie aus reinen Lösungen über, d. h. ist meistens in $^1/_2$, zuweilen bis $^3/_4$ Stunde, oder wenn 100—150 ccm destilliert sind, ausgetrieben. Ich pflege die Vorlage zu wechseln, wenn das Destillat auf neutrales Lackmuspapier nicht mehr reagiert; die nächsten 50 ccm müssen dann, mit Rosolsäure versetzt, neutral reagieren.

In bezug auf das zu verwendende Säuregemisch ist zu bemerken, dafs man die Phosphorsäure völlig entbehren kann; es genügt zur Not schon reine konzentrierte Schwefelsäure, der Prozefs verläuft dann aber langsamer, besser ist Zusatz von rauchender Säure. Ich benutze eine Mischung von 300 ccm reiner konzentrierter und 200 ccm rauchender Schwefelsäure. Von diesem Gemisch nimmt man 20 ccm auf 1 g Substanz; mit gleichem Erfolge habe ich auch 10 ccm angewandt, die Operation geht dadurch kaum langsamer, die Säure kocht aber leicht zu sehr ein, doch dürften sie sich vielleicht bei Anwendung kleinerer Kolben empfehlen. Bei stickstoffarmen Substanzen kann man auf 20 ccm sehr gut 2—3 g nehmen, es dauert dann freilich die Zersetzung etwas länger.

20 ccm dieses Gemisches lösen in der Siedehitze 0,6 g Quecksilberoxyd; besser wendet man aber 0,7 g an, da durch das sich ausscheidende Salz ein ruhiges, feinblasiges Sieden erzielt wird. Ein Stofsen, wie es bei dem Verfahren ohne Quecksilber häufig auftritt, findet dann nie statt. Eine höhere Gabe als 0,7 g hat keinen Schaden, aber auch keinen Nutzen. Man braucht das Oxyd nicht abzuwägen, es genügt ein Abmessen mit einem Löffel, den man sich leicht aus einer Glasröhre darstellen kann. Besonders gut läfst sich das auf trockenem Wege bereitete Quecksilberoxyd abmessen, doch enthält es infolge seiner Darstellungsweise leicht Salpetersäure; ich habe daher nur das durch Fällung bereitete verwendet. Man kann natürlich ebenso gut schwefelsaures Quecksilberoxyd, wie auch metallisches Quecksilber benutzen.

Setzt man das Sieden in der Säure so lange fort, bis völlige Farblosigkeit eingetreten ist, so bedarf es keiner Oxydation mit übermangansaurem Kali mehr; will man an Zeit sparen, so kann man bis zur hellen Rheinweinfarbe erhitzen und mit Permanganat oxydieren. Es scheint mir aber, als wenn unter Umständen durch diese Oxydation Verluste herbeigeführt werden; mit Versuchen darüber bin ich noch beschäftigt.

Man verfährt also bei Ausführung der Analyse folgendermafsen:

Man bringt in einen Kolben von ca. 200 ccm Inhalt, aus gut gekühltem Kaliglase, die abgewogene Substanz, schüttet das gemessene oder gewogene Quantum (0,7 g) Quecksilberoxyd hinzu und erhitzt mit 20 ccm Säuregemisch, zuerst sehr gelinde, dann stärker, und unterhält im lebhaften Sieden, bis völlige Farblosigkeit eingetreten ist, oder wenn man oxydieren will, bis zur Rheinweinfarbe. Nach dem Erkalten schüttet man vorsichtig reichlich Wasser in den Kolben, es löst sich durch die entstehende Wärme beim Umschütteln alles Quecksilbersalz leicht und vollständig und scheidet sich auch beim Abkühlen nicht wieder aus. Man spült dann in den Destillationskolben, giebt aus kleinen Mafsgefäfsen erst die Lauge, dann das Schwefelkalium, event. auch noch etwas Zink zu, destilliert das Ammoniak ab und titriert wie gewöhnlich.

Von allen Metalloxyden hat sich das Quecksilberoxyd als das beste erwiesen, die Zersetzung bedarf etwa halb so langer Zeit, als bei Zusatz von Kupferoxyd, die Lösung ist farblos, der Endpunkt leicht zu erkennen, und die Abscheidung des Ammoniaks gelingt ohne Schwierigkeit. Ich kann mithin die Anwendung des Quecksilbers als das genaueste und schnellste Verfahren empfehlen.

Die Bestimmungen, die ich mit den in voriger Abhandlung genannten Substanzen ausführte, gaben mir gut übereinstimmende Zahlen; die Belege werde ich demnächst in einer ausführlichen Mitteilung geben.

Bernburg, den 1. Februar 1885.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

S. U. Pickering, *Lösungswärme des Magnesiumsulfates.* GRAHAM giebt als Lösungswärme des ein Molekül Wasser enthaltenden Magnesiumsulfates 13,200 cal, FAVRE 10,986 und THOMSEN 13,300 cal. Diese Abweichungen erklären sich vielleicht dadurch, dafs es unmöglich ist, die Schwefelsäure in dem Magnesiumsulfat durch Bariumchlorid mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Es wurden immer 1—1,5 p. c. zuviel gefunden.

Die einzige zuverlässige Methode, die Zusammensetzung eines zu prüfenden Magnesiumsulfates genau festzustellen, besteht in der Wasserbestimmung. Wird das Hydrat mit $7\,H_2O$ auf 100—130° erhitzt, so hält es noch etwa $1^1/_9\,H_2O$ zurück. Dieser Überschufs von $^1/_9$ entweicht erst bei 150—160°. Wird diese Temperatur aber überschritten, so bildet sich mehr oder weniger wasserfreies Salz. Als Mittel verschiedener thermischer Bestimmungen ergab sich für $MgSO_4\,H_2O + 420\,H_2O = 12131$ cal. FAVRE's Salz enthielt wahrscheinlich $1^1/_9 H_2O$ und THOMSEN'c Salz vielleicht etwas wasserfreies Salz. Für lezteres wurde gefunden $MgSO_4 + 420H_2O = 20765$ cal. (Chem. N. **50.** 282. 12.[4.] Dez. 1884 London Chem. Soc; Journ. Chem. Soc. **47.** 100. Jan.)

Berthelot und **Vieille,** *Neue Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme des Kohlenstoffes und der organischen Verbindungen.* Die Bestimmung der Verbrennungswärme des Kohlenstoffes und der organischen Verbindungen bietet beträchtliche Schwierigkeiten. Zuvörderst weil die Verbrennung im Sauerstoffstrome ziemlich lange dauert und eine erhebliche Korrektion nötig macht, und dann weil die Verbrennung niemals vollständig ist, indem stets etwas Kohlenoxyd und unverbrannte Kohlenwasserstoffe unter den Verbrennungsprodukten sich finden. Um diesen Übelstand zu vermeiden, hat BERTHELOT schon vor längerer Zeit die kalorimetrische Bombe benutzt, in welcher die Verbrennung momentan und total erfolgt. Er hat auf diesem Wege die Verbrennungswärme aller gasförmigen Kohlenwasserstoffe und der wichtigsten flüchtigen organischen Verbindungen bestimmt. Allein diese Methode läfst sich weder auf Kohlenstoff noch auf die festen oder nicht flüchtigen Verbindungen desselben anwenden. Die Wichtigkeit des Gegenstandes hat die Vff. zu weiteren Versuchen veranlafst, und es ist ihnen gelungen, auch feste Kohlenstoffverbindungen in der Bombe zu verbrennen, indem sie den zur Verbrennung nötigen Sauerstoff darin auf sechs bis sieben Atmosphären komprimierten und die Menge der Substanz so bemafsen, dafs zur Verbrennung derselben etwa 30—40 p. c. des vorhandenen Sauerstoffes nötig waren. Diese Bedingungen lassen sich leicht mittels einer kleinen Kompressionspumpe realisieren und können auf alle Körper Anwendung finden, welche bei gewöhnlicher Temperatur keine Dämpfe von wahrnehmbarer Spannung geben. Die Entzündung kann durch einen elektrisch glühenden Platindraht bewirkt werden, sobald sie einmal begonnen hat, vollendet sie sich in wenig Sekunden, so dafs die kalorimetrische Messung im ganzen höchstens drei bis vier Minuten dauert. Die Verbrennung ist immer vollständig, wovon sich die Vff. durch Untersuchung der Verbrennungsprodukte überzeugt haben. Ist aber die Menge des vorhandenen Sauerstoffes nicht grofs genug, so dafs mehr als 50 p. c. desselben verbraucht werden, so findet sich Kohlenoxyd unter den Verbrennungsprodukten. Man erhält auf diese Weise die Verbrennungswärme bei konstantem Volum. Für reinen Kohlenstoff ist diese gleich der Verbrennungswärme bei konstantem Druck, da die auftretende Kohlensäure dasselbe Volum einnimmt, als der

verbrauchte Sauerstoff. Bei wasserstoffhaltigen Verbindungen aber muſs man für den zur Verbrennung des verschwundenen Wasserstoffes verbrauchten Sauerstoff die durch die Theorie geforderte Korrektion anwenden (Essai de Mécaniq. chim. **1**. 245). Hierbei ist es gestattet, anzunehmen, daſs das entstandene Wasser vollständig zu flüssigem Wasser kondensiert wird, vorausgesetzt, daſs der Sauerstoff vor seiner Einführung in die Bombe mit Wasserdampf gesättigt war.

Die Vff. haben nach dieser Methode die Verbrennungswärme der Cellulose (Baumwolle) und der verschiedenen zur Schieſspulverfabrikation benutzten Kohlensorten bestimmt.

Für Baumwolle (1 g) ergab sich 4,200 cal oder für 1 Äq. (= 162 g) im Mittel 680,4 cal für konstantes Volum, woraus sich für konstanten Druck (das Wasser flüssig angenommen) 681,8 cal ergiebt.

Die Vff. haben vor einigen Jahren aus den Versuchen von VIEILLE und SARRAU die Verbrennungswärme der Baumwolle auf etwa 4,140 cal berechnet, und neuerlich hat GOTTLIEB (**84**. 75) 4,155 gefunden.

Bezüglich der Resultate, welche die Vff. bei der Verbrennung der zur Schieſspulverfabrikation benutzten Kohlen erhielten, sei auf das Original verwiesen. (C. r. **99**. 1097—1103 [22.*] Dez. 1884.)

W. Luginin, *Verbrennungswärme der Äther einiger Säuren der Fettreihe.* Der Zweck dieser Untersuchung ist, die Verbrennungswärme dieser Äther mit der der entsprechenden Säuren und Alkohole zu vergleichen.

1. *Allylacetat,* $C_2H_3O_2 . C_3H_5$.

Wärme entwickelt durch die Verbrennung von 1 g Substanz . . . . 6558,28 cal

Verbrennungswärme von 1 Mol. in Grammen, berechnet nach der Gleichung

$C_5H_8O_2$ flüssig + 12 O Gas = $5CO_2 + 14H_2O$ flüssig . . 655828 cal

Verbrennungswärme der Säure $C_2H_4O_2$ . . . . . 210312 „

Verbrennungswärme des Alkohols C_3H_6O . . . . . 442650 „

Die Summe der beiden letzten Zahlen 652962 cal ist sehr nahe der des Äthers, welcher durch die Verbindung der beiden Substanzen unter Elimination von H_2O entsteht.

2. *Diäthyloxaläther* $\left\{\begin{matrix}COO(C_2H_5)\\COO(C_2H_5)\end{matrix}\right\}$

Wärme entwickelt bei der Verbrennung von 1 g Substanz . . . . . 4905,05 cal

Verbrennungswärme von 1 Mol. in Gramm berechnet nach der Gleichung

$C_6H_{10}O_4$ flüssig + 13 O Gas = $6CO_2$ Gas + $5H_2O$ flüssig 716203 cal

Verbrennungswärme der Oxalsäure $C_2H_2O_4$ . . . . . 60200 „

Verbrennungswärme von $2C_2H_6O$ . . . . . 660900 „

Die Summe der letzten beiden Zahlen 721100 differiert wenig von der Verbrennungswärme des Äthers.

3. *Äthylmalonat,* $COO(C_2H_5)—CH_2—COO(C_2H_5)$

Wärme entwickelt bei der Verbrennung von 1 g Substanz . . . . . 5378,95 cal

Verbrennungswärme von 1 Mol. in Grammen berechnet nach der Gleichung

$C_7H_{12}O_4$ flüssig + 16 O Gas = 7 CO_2 Gas + 6 H_2O flüssig . 860632 cal

Verbrennungswärme von $C_3H_4O_4$ fest . . . . . 207000 „

Verbrennungswärme von $2(C_2H_6O)$ flüssig . . . . . 660900 „

Die Summe der letzten beiden Zahlen 867900 cal ist auch in diesem Falle wenig verschieden von der Verbrennungwärme des Äthers. Letztere ist um 144429 cal gröſser als die dss homologen Äthyloxalates, eine Zahl, welche gut mit der für die Verbrennungswärme homologer Körper geltenden übereinstimmt.

4. *Diäthylsuccinat,* $CH_2—COO\,C_2H_5—CH_2—COO\,C_2H_5$:

Wärme entwickelt bei der Verbrennung von 1 g Substanz . . . . . 5791,26 cal

Wärme entwickelt bei der Verbrennung von 1 Mol. in Grammen berechnet nach der Gleichung $C_8H_{14}O_4$ flüssig + 19 O Gas + 8 CO_2 Gas = 7 H_2O flüssig 1007679 cal

Verbrennungswärme von $\left\{\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix}\right\}$ fest . . . . . 543000 „

Verbrennungswärme von $2(C_2H_6O)$ . . . . . 660900 „

Die Summe der letzten beiden Zahlen 1 014 900 cal weicht sehr wenig von der Verbrennungswärme des Äthers ab. Der Bernsteinsäurediäthyläther ist homolog mit dem Äthylmalonsäureäther, seine Verbrennungswärme differiert von der des letzteren um 147 047 cal und von der des Oxalsäureäthers um 291 476 cal, woraus sich für jedes CH_2 die Zahl 145 738 cal ergiebt.

Die Schluſsfolgerung, welche sich aus diesen Versuchen ziehen läſst, geht dahin, daſs die Verbrennungswärme des Äthers einer Säure nahezu gleich der Summe der Verbrennungswärme der Säure und des Alkohols ist, aus denen der Äther entsteht, wobei

man natürlich die Zahl der Alkoholmoloküle, welche an der Reaktion beteiligt sind, in Rechnung zu ziehen hat. Es ergiebt sich ferner daraus, daſs die Verbrennungswärme einer Säure nahezu gleich ist der Verbrennungswärme eines Äthers dieser Säure minus der Verbrennungswärme des entsprechenden Alkohols, wobei man gleichfalls die Zahl der Alkoholmoleküle, welche an der Reaktion teilnehmen, in Rechnung zu ziehen hat. (C. r. **99**. 1118—20 [22.*] Dez. 1884.)

4. Organische Chemie.

E. Duvillier, *Über die α-Äthylamidopropionsäure.* Von den Amidoderivaten der Propionsäure kennt man bis jetzt in der normalen Reihe das Alanin und die α-Methylamidopropionsäure. Vf. hat die α-Äthylamidopropionsäure durch Einwirkung von α-Brompropionsäure auf eine wässerige Lösung von Äthylamin dargestellt. $CH_3 - CHBr - CO.OH + 2\,NH_2.C_2H_5 = CH_3 - CH(NH.C_2H_5) - CO.OH + NH_2(C_2H_5) - HBr$. Zu diesem Zweck gieſst man langsam 1 Mol. α-Brompropionsäure in die Lösung des Äthylamins (3 Mol.). Beide mischen sich unter Erwärmen; die Reaktion wird beendigt durch 8—10stündiges Sieden am Rückfluſskühler. Das Produkt versetzt man mit überschüssigem Barytwasser, um das gebildete bromwasserstoffsaure Äthylamin zu zersetzen, und erhitzt bis zur vollständigen Verjagung des Äthylamins. Hierauf fällt man den Baryt genau durch Schwefelsäure, behandelt das Filtrat mit Silberoxyd, um die Amidosäure frei zu machen, filtriert, fällt das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff und dampft zur Trockne. Endlich behandelt man den Rückstand mehrmals mit siedendem Alkohol. Nach dem Abkühlen bleibt Amidosäure, welche in siedendem Alkohol wenig und in kaltem Alkohol sehr wenig löslich ist, als Rückstand. Man erhält sie rein durch Umkrystallisieren aus Wasser oder aus Alkohol.

Die α-Äthylamidopropionsäure scheidet sich aus wässeriger Lösung in groſsen, klinorhombischen Krystallen ab; diese, welche das Aussehen von Rhomboedern besitzen, enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches sie durch längeres Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verlieren. Die Säure scheidet sich aus ihrer Lösung in siedendem Alkohol in Form kleiner, perlmutterglänzender Blättchen ab, bei 25° löst sie sich in 2 Teilen Wasser und in 50 Teilen Alkohol; bei vorsichtigem Erwärmen verflüchtigt sie sich ohne schwarz zu werden. Sie giebt ein in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches Chlorhydrat, welches als ein Magma von feinen Nadeln erscheint. Das Chloroplatinat ist auſserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol und wird durch Äther aus der alkoholischen Lösung als Öl gefällt, die wässerige Lösung dieses Salzes geht nach langem Stehen in eine Masse sehr feiner, leicht zerfliefslicher Nadeln über. Das Chloraurat bildet groſse prismatische goldgelbe Krystalle und ist wasserfrei. Das Kupfersalz erhält man durch Behandeln einer wässerigen Lösung der Säure mit Kupferhydrat. Es ist wasserfrei und bildet schöne, kleine, dunkelblaue Prismen, welche beim Zerreiben hellblau werden. Es ist in Alkohol und Wasser löslich und giebt mit diesen Flüssigkeiten schöne blaugefärbte Lösungen. (C. r. **99**. 1120—21 [22.*] Dez. 1884.)

L. Henry, *Über die Löslichkeit der Verbindungen der Oxalsäurereihe.* Die Oxalsäurereihe $CO(OH)-(CH_2)_n-CO(OH)$ ist gewiſs eine der merkwürdigsten Reihen homologer Verbindungen. In dem ersten Glied derselben, in der Oxalsäure selbst, sind die beiden Carboxylgruppen, aus denen sie besteht, unmittelbar miteinander verbunden, in den übrigen Gliedern dagegen sind sie durch n mittlere CH_2 getrennt. Überdies ist diese Reihe eine der gliederreichsten unter den mehratomigen Verbindungen. Es erschien deshalb interessant, festzustellen, wie innerhalb dieser Reihe die Eigenschaften der einzelnen Glieder sowohl in physikalischer, als auch chemischer Hinsicht sich ändern. In der vorliegenden Note teilt der Vf. die Resultate seiner Untersuchungen über die Löslichkeitsverhältnisse mit:

100 Tle. Wasser lösen:

Oxalsäure, trocken $CO(OH)-CO(OH)$	bei 10°	5,3 Tle.
	bei 20°	10,2 „
Malonsäure $CO(OH)-CH_2-CO(OH)$	bei 15°	139 „
Bernsteinsäure, normal $CO(OH)-(CH_2)_2-CO(OH)$	bei 8,5°	4,22 „
	bei 14,5°	5,14 „
Pyrotartronsäure, normal $CO(OH)-(CH_2)_3-CO(OH)$	bei 14°	83 „
Adipinsäure, normal $CO(OH)-(CH_2)_4-CO(OH)$	bei 15°	1,44 „

Die Pimelinsäure (Schmelzpunkt 114°), welche wahrscheinlich $COOH-(CH_2)_5-COOH$ ist, wird als die im Wasser am leichtesten lösliche bezeichnet.

Die Suberinsäure $C_8H_{14}O_4$ (Schmelzpunkt 140°) und die Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$, welche ebenfalls allem Anschein nach normale Säuren sind, werden im Gegenteil als sehr wenig löslich im Wasser bezeichnet.

Man kann hieraus schliefsen:

1. Dafs in der ganzen Reihe $COOH—(CH_2)_n—COOH$ die Löslichkeit in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht in progressiver und kontinuierlicher Weise variiert.

2. Dafs diese Variation im Gegenteil alternierend ist.

3. Dafs man in dieser Beziehung unterscheiden mufs zwischen den Gliedern mit unpaarer und den mit paarer Zahl von Kohlenstoffalomen. Die ersteren sind leicht, die letzteren schwer löslich.

Steigt man in der Reihe aufwärts, so vermindert sich in den aufeinander folgenden Gliedern der Sauerstoffgehalt, während der Kohlenstoffgehalt steigt.

	Molekulargewicht	C p. c.	Differenz	H p. c.	O p. c.	Differenz
$C_2H_2O_4$	90	26,66		2,22	71,11	
			7,95			9,58
$C_3H_4O_4$	104	34,61		3,84	61,53	
			6,07			7,30
$C_4H_6O_4$	118	40,68		5,08	54,23	
			4,77			5,75
$C_5H_8O_4$	132	45,45		6,06	48,48	
			3,86			4,65
$C_6H_{10}O_4$	146	49,31		6,84	43,83.	

Da die Löslichkeit in einer gegebenen Flüssigkeit nicht eine zufällige Eigenschaft eines Körpers ist, sondern im Gegenteil eine gewisse Analogie der Zusammensetzung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper voraussetzt, so hätte man erwarten dürfen, das Maximum der Löslichkeit in Wasser bei der Oxalsäure und eine kontinuierlich abnehmende Löslichkeit bei den folgenden Gliedern zu finden, und zwar in dem Mafse, je reicher sie an Kohlenstoff und je weniger reich sie an Sauerstoff werden. Man sieht, wie sehr diese Voraussetzung mit der Wirklichkeit im Widerspruche steht.

Allein die Regelmäfsigkeit wird erkennbar, wenn man die ganze Oxalsäurereihe in eine Reihe mit unpaaren und eine Reihe mit paaren Kohlenstoffatomen teilt. In einer jeden derselben nimmt, soweit sich dies aus den bisherigen Bestimmungen übersehen läfst, die Löslichkeit in dem Mafse, wie das Molekulargewicht steigt, ab.

Der Vf. hat Ursache, zu glauben, dafs die Amide der Oxalsäurereihe sich in bezug auf ihre Löslichkeit ebenso wie die Säuren verhalten.

Die Malonsäure, welche zwischen der Oxalsäure und der Bernsteinsäure steht, unterscheidet sich von beiden durch ihre grofse Löslichkeit in Wasser. Diese Eigenschaft findet sich bei allen den Säuren wieder, welche daraus durch Substitution von einem oder zwei Kohlenwasserstoffradikalen in dem mittleren Kerne CH_2 für Wasserstoff entstehen:

$$COOH—CH(C_nH_{2n+1})—COOH \text{ und } COOH—C(C_nH_{2n+1})_2—COOH.$$

Der Vf. nennt namentlich die Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und Allylmalonsäure. Es ist interessant, in dieser Hinsicht die beiden Bernsteinsäuren zu vergleichen: Isobernsteinsäure oder Methylmalonsäure, $\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}>CH—CH_3$, ist sehr leicht löslich in Wasser, während die normale Bernsteinsäure, $COOH—(CH_2)_2—COOH$, bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig löslich ist.

Diese Differenz mufs im Auge behalten werden, wenn es sich darum handelt, die Konstitution gewisser Körper festzustellen; dies gilt mit bezug auf die Fumar- und die Maleïnsäure, $CO(OH)—C_2H_2—CO(OH)$, in bezug auf welche die Diskussion noch nicht erschöpft ist. Die Fumarsäure ist in Wasser aufserordentlich wenig löslich und repräsentiert den Typus der normalen Bernsteinsäure. Die Maleïnsäure hingegen repräsentiert den Typus der Malonsäure.

Diese Relationen werden durch die Formeln:

$$\underset{\text{Fumarsäure}}{COOH—CH—CH—COOH} \text{ und } \underset{\text{Maleïnsäure}}{COOH—C(CH_2)—COOH}$$

ausgedrückt. Die Maleïnsäure ist *Methylenmalonsäure*. Allerdings ist es dem Vf. bis jetzt nicht gelungen, ihre Synthese durch Einführung des Radikals CH_2 an Stelle von H_2 in der Malonsäure zu bewirken. Er liefs vergebens Methylenjodid auf die Natriummalonsäureäther einwirken. (C. r. **99**. 1157—60. [29.*] Dez. 1884.)

Greville Williams, *Über die Synthese von Trimethylamin und Pyrrol aus Steinkohlengas und über die Okklusion von Wasserstoff durch Zinkstaub.* (Journ. of Gas Lighting; Chem. N. **51**. 15—16.)

H. Weidel und **B. Pick**, *Studien über Verbindungen aus dem animalischen Teer. V. Collidin.* Die Vff. haben den zwischen 170° und 180° siedenden Anteil des animalischen Teers untersucht (**79.** 485. 806; **80.** 23). Sie fanden, dafs dieses Oel ein Gemisch vieler Körper war, aus welchem durch Destillation keine einheitlichen Substanzen zu erhalten waren. Aufser Basen, welche der Pyridinreihe angehören, waren die höheren Homologen des Pyrrols, Anilin, Cyanverbindungen und Amine in demselben vorhanden. Durch ein umständliches Reinigungsverfahren konnten sie daraus unter anderem Lutidin C_7H_9N und eine Base von der Zusammensetzung des Collidins $C_8H_{11}N$ isolieren; letztere nennen sie ihres Verhaltens wegen *α-Methyläthylpyridin.* Dieses Collidin ist ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl, welches gegen die Einwirkung von Licht und Luft vollkommen unempfindlich ist. Es hat einen nicht unangenehmen aromatischen, gleichzeitig an Pyridin erinnernden Geruch. Im kalten Wasser ist est etwas löslich, in der Wärme wird es aber wieder ausgeschieden. Äther, Alkohol, Benzol nehmen es leicht und in jedem Verhältnis auf. Es ist etwas leichter als Wasser. Das specifische Gewicht wurde zu 0,9286 bei 16,8° gefunden. Der Siedepunkt liegt bei einem Barometerstand von 758,4 mm bei 177,8° C. (unkorr.). Unter Berücksichtigung der nötigen Korrektur ergiebt sich der corrigierte Siedepunkt, bezogen auf den Normalbarometerstand zu 178,7° C.

Es ist eine starke Base und verbindet sich leicht mit Säuren. Die entstehenden Salze sind jedoch, soweit Vff. sie untersucht haben, sämtlich nicht im krystallisierten Zustande zu erhalten. Das salzsaure Salz stellt eine äufserst hygroskopische, gummiartige Masse dar, dieselben Eigenschaften haben die Schwefelsäure- und Salpetersäureverbindung. Die Platindoppelverbindung ist sowohl in verdünnter als auch konzentrierter Salzsäure löslich, scheidet sich aber bei einer gewissen Konzentration in öligen Tropfen ab, die von heifsem Wasser aufgenommen werden. Unter der Luftpumpe trocknet das Doppelsalz zu einem durchsichtigen gelben Firnis ein. Auch die entsprechende Goldverbindung scheidet sich bei Zugabe von Goldchlorid zu der Lösung der Base in Salzsäure ölig ab und krystalliliert nicht. Mit Jodmethyl vereinigt sich das Methyläthylpyridin unter Wärmeentwicklung und liefert ein anfänglich farbloses, öliges Additionsprodukt, welches unter der Luftpumpe zu einer zerfliefslichen, gelben, firnisartigen Masse austrocknet.

Durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat wurde eine in kleinen kreideweifsen Nadeln krystallisierende Säure erhalten, welche sich durch ihre Zusammensetzung und ihr Verhalten als identisch mit der Lutidinsäure $C_7H_5NO_4 + H_2O$ erwies.

Sie giebt, wie diese, durch Erhitzen auf 290° Isonicotinsäure, welche durch ihren Schmelzpunkt (302°) und durch ihre Eigenschaften erkannt wurde.

Die Entstehung einer Pyridindicarbonsäure (Lutidinsäure) bei der Oxydation läfst die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dafs das Tierölcollidin ein Methyläthylpyridin ist.

Vergleicht man seine Eigenschaften mit den von ANDERSON (Ann. **94.** 360) für das Tierölcollidin angegebenen, so ergiebt sich, dafs beide Körper identisch sind. Es existieren eine grofse Anzahl Basen, welche nach der Formel $C_8H_{11}N$ zusammengesetzt sind (im Original sind sie sämtlich aufgeführt und in eine Tabelle zusammengestellt), es zeigt sich aber, dafs keine der auf synthetischem Wege gewonnenen Basen von dieser Zusammensetzung mit dem Tierölcollidin identisch ist; dagegen ist es mit dem *β*-Collidin von OECHSNER, welches auch eine Pyridindicarbonsäure (Cinchomeronsäure, Schmelzp. 251°) liefert, im engeren Sinne isomer ist, da dieses ebenfalls ein Methyläthylpyridin ist. (Mon. f. Chem. **5.** 656—66. [11.*] Dez. 1884. Wien, Barth's Laborat.)

A. Tschirch, *Über Stärkemehlanalysen.* Mikroskopische Untersuchung. Unterscheidung der typischen oder charakteristischen Formen von den Nebenformen. (Arch. Pharm. [3] **22.** 921—36. Ende Dez. 1884).

A. Verneuil, *Selenharnstoff und seine Derivate.* (Forts. v. **84.** 563). Hydrosäuren wirken auf Selenharnstoff bei gewöhnlicher Temperatur und geben Oxydations- und Kondensationsprodukte, für die man keine entsprechenden Derivate des gewöhnlichen und Schwefelharnstoffes kennt. Diese Körper konkurrieren an der Bildung einer Substanz, welche die Elemente von 3 Äq. Selenharnstoff enthält, von denen das eine mit 2 Äq. Sauerstoff verbunden ist, der *Oxytriselenharnstoff.*

Um das Chlorhydrat dieses Körpers darzustellen, löst man 5 g Selenharnstoff in seinem fünfzehnfachen Gewicht kalten Wassers bei Gegenwart von einem Tropfen Salzsäure, fügt 10 ccm Chlorwasserstoffsäure hinzu und filtriert sofort in ein offenes Gefäfs, so dafs die Luft an breiter Oberfläche Zutritt hat. Die Flüssigkeit färbt sich gelb und scheidet bald vollkommen reines Chlorhydrat ab; 12 Stunden später vermehrt sich der Niederschlag nicht; man filtriert und trocknet den Körper unter Fliefspapier.

Wenn man bei Abschlufs der Luft arbeitet, so bleibt die Lösung farblos, und die vorhergenannte Verbindung bildet sich nicht. Die Analyse ergab die Formel

$C_6N_6H_{12}Se_6O_2.2HCl$. Die Reaktion, welche zur Entstehung dieser Verbindung führt, kann man durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$3C_2N_2H_4Se_2 + 2HCl + 2O = C_6N_6H_{12}Se_6O_2.2HCl.$$

Der Vf. hat versucht, den Oxytriselenharnstoff aus dem Chlorhydrat abzuscheiden, bis jetzt jedoch ohne Erfolg. Kali, Natron, Ammoniak und Silberoxyd beseitigen die Salzsäure, zu gleicher Zeit aber scheiden sie auch Selen ab; die Lösung enthält Selenharnstoff und Cyanamid. Diese Zersetzung bestätigt die obige Formel, denn die Reaktion:

$$C_6N_6H_{12}Se_6O_2. 2HCl + 2BaO = 2C_2N_2H_4Se_2 + C_2N_2H_2 + 2Se + 2BaCl + 4HO$$

verlangt 33,35 p. c. Baryt für 17,25 abgeschiedenes Selen; gefunden wurden 33,45 Baryt und 18,31 Selen.

Das Bromhydrat des Selenharnstoffes wird auf ähnliche Weise erhalten.

Beide Verbindungen, sowohl das Chlorhydrat, als auch das Bromhydrat können in grofsen Krystallen erhalten werden; dieselben besitzen einen bedeutenden Dichroïsmus, sie erscheinen im durchfallenden Licht braun und im reflektierten violett.

Im Wasser lösen sich beide Verbindungen leicht, aber die Lösung scheidet Selen ab, bei 100° zersetzen sie sich, färben sich schwarz unter Entwicklung von Cyanammonium und Chlorammonium, Kohlenoxyd und Wasser. Läfst man sie in der Flüssigkeit, in welcher sie entstanden sind, stehen, so verändern sie sich bald und geben Oxydationsprodukte. (C. r. **99**. 1154—57. [29.*] Dez. 1884.)

H. Hager, *Über das Rotwerden des Phenols.* Dieses ist im Laufe der Zeit verschiedenen Ursachen zugeschrieben worden. Der Vf. führte es unter anderem auf einen Ammoniakgehalt der Luft zurück, wobei indes zu bemerken ist, dafs nicht alle Carbonsäuresorten dasselbe Verhalten zeigten.

Der Vf. teilt nun mit, dafs er von **W. Fahlbusch** verschiedene Proben rotgewordene Carbolsäure erhalten habe, wobei von letzterem zugleich bemerkt worden sei, dafs das Rotwerden wohl auf einen Eisengehalt der Carbolsäure beruhe, was durch Anführung verschiedener Thatsachen begründet wird. Der Vf. hat mehrere Versuche mit diesen Proben ausgeführt und neigt sich infolgedessen ebenfalls der Ansicht zu, dafs die Rotfärbung nicht in einer chemischen Veränderung des Phenols beruhen könne, sondern dafs FAHLBUSCH wohl die wahre Ursache erkannt haben mag. (Pharm. Centralh. **26**. 5—7. 1. Jan.)

H. Hager, *Über das Rotwerden des Phenols und dessen Verhalten bei der Destillation.* In dieser zweiten Mitteilung berichtet der Vf. über Versuche, welche zeigen, dafs man durch Destillation rotgewordene Carbolsäure wieder in farblosen Zustand überführen kann. Die Destillation darf natürlich nur mittels heifsen Luftstromes bewirkt werden, es darf also die Flamme nicht direkt die Glasretorte berühren. Die Lage des Kolbens mufs eine solche sein, dafs die schweren Phenoldämpfe leicht in den Hals abfliefsen können. Der Retortenhals wird mit einer Blechhülle umgeben, welche man mittels Weingeistflamme erhitzt, wenn eine Stopfung eintreten sollte. Die letzten $\cdot^2/_{10}$ der Phenolmenge müssen stets gesondert aufgefangen werden, weil sie die wasserreichsten sind.

Der Destillationsrückstand erwies sich nach der Erhitzung auf ca. 400° C. als eine harzige Masse, welche an Salzsäure, Königswasser und Schwefelsäure auch nicht eine Spur Eisen abgab. Damit scheint die Ursache der roten Färbung doch nicht allein in einem Eisengehalte zu liegen, und dürfte auch das Rohmaterial, aus welchem das farblose Phenol gewonnen wurde, oder die Art der Reinigung in Erwägung zu ziehen sein. Die den Vf. zu Gebote stehende Masse war zu gering, um spezieller ihre Konstitution zu erforschen, dennoch konnte er aus einigen Reaktionen entnehmen, dafs ein dem *Corallin* ähnlicher Körper in der harzigen Masse vorlag. Da beim Behandeln des weingeistigen Auszuges mit Oxalsäure eine rote Färbung sichtlich hervortrat, so war wohl auch ein Tropaeolinkörper gegenwärtig. Wahrscheinlich sind den Corallin- und Tropaelinkörpern nahestehende Verbindungen im Phenol die Ursache des Rotwerdens, und zwar infolge der Einwirkung teils des atmosphärischen Ammoniaks (Amidverbindungen veranlassend), teils des Ozons. (Pharm. Centralh. **26**. 7. 1. Jan.)

J. Williams James, *Zur Kenntnis des Acetessigäthers.* Um den Verlauf der Einwirkung von Natrium auf die Alkylessigäther zu studieren, stellte Vf. eine Reihe von Versuchen an. Zunächst ergab sich, dafs beim Zersetzen von Natriumäthylacetessigäther, welcher mit gröfster Sorgfalt und Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse hergestellt worden war, mit verdünnter Essigsäure Äthylacetessigäther zurückgewonnen wird. Um zu erfahren, ob die Reihenfolge, in welcher man die verschiedenen Substituenten in den Acetessigäther einführt, gleichgültig ist, d. h. ob man zu identischen Produkten ge-

langt, oder ob dieselben blofs metamer sind, wurden die Substitutionen mit Allyl, Methyl und Äthyl gewählt.

Allylmethylacetessigäther, $C_{10}H_{16}O_3$. Um zunächst Allylacetessigäther zu bereiten, wurde nach der Methode von CONRAD und LIMPACH (**78.** 532) Natriumacetessigäther mit Jodallyl zusammengebracht. Dieser Allylacetessigäther wurde nun in Allylmethylacetessigäther mit Hilfe der berechneten Mengen von Natriumalkoholat und Jodmethyl übergeführt. Vf. erhielt so einen Körper, welcher schon bei der ersten Destillation fast ganz bis 210° überging. Nach mehrmaligem Fraktionieren destillierte die Hauptmenge von 209—211°. Die Analyse ergab nur nahezu übereinstimmende Zahlen.

Der *Methylallylacetessigäther*, $C_{10}H_{16}O_3$, wurde in ganz analoger Weise wie der vorhergehende dargestellt, nur mit dem Unterschiede, daſs die Methylgruppe zuerst und nachher das Allyl eingeführt wurde. Auch das hierbei erhaltene Produkt destillierte bei 209 bis 211°, jedoch stimmten auch hier die Zahlen nicht mit der berechneten Formel genau überein. Da beide Äther im reinen Zustande nicht erhalten werden konnten, läſst sich mit Gewiſsheit nicht sagen, ob sie identisch sind.

Methyläthylacetessigäther und *Äthylmethylacetessigäther*, beide nach CONRAD'S und LIMPACH'S Vorschrift hergestellt, besitzen den gleichen Siedepunkt. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumacetessigäther wurde der *Acetylacetessigäther*, $C_8H_{12}O_4$, erhalten, eine farblose, bei 200—205° siedende Flüssigkeit, welche sich bei jeder erneuten Destillation in geringer Menge zersetzt. Mit Eisenchlorid geschüttelt, erzeugt dieser Äther eine himbeerrote Färbung. Der Acetylacetessigäther verhält sich wie eine ziemlich starke Säure.

Der *Kupferacetylacetessigäther*, $(C_8H_{11}O_4)_2Cu + H_2O$, verliert sein Krystallwasser über Schwefelsäure und schmilzt bei 148° ohne Zersetzung zu einer grünen Flüssigkeit, welche bei 128° wieder zu den ursprünglich schön blau gefärbten Krystallen erstarrt. Bei 190 bis 200° sublimiert ein schön krystallinischer farbloser Körper aus dem Kupfersalze. Man erhält das Salz aus dem obigen Äther und Kupferacetat oder schwefelsaurem Kupferoxydammoniak; es löst sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol mit blauer Farbe auf. Diese Kupferverbindung läſst sich zur Trennung des Acetylacetessigäthers vom Acetessigäther benutzen. Das grüne Nickelsalz krystallisiert mit 2 Mol. Wasser; das Kobaltsalz ist rosenrot. Blei- und Zinkacetat erzeugen mit dem Äther keine Niederschläge. Durch Wasser wird der Acetylacetessigäther bei gewöhnlicher Temperatur in Acetessigäther und Essigsäure zersetzt. Läſst man zuerst Natriumäthylalkoholat und darauf Jodmethyl auf den Acetylacetessigäther einwirken, so erhält man Methylacetessigäther. Wie ein Versuch lehrte, tauschten sich bei der Einwirkung des Alkoholates das Acetyl und das Natrium aus, denn Natriumäthylat bildete mit dem Acetylacetessigäther neben Essigäther den Natriumacetessigäther.

Der *Acetylmethylacetessigäther*, aus dem Natriumsalze des Methylacetessigäthers und Acetylchlorides gewonnen, ist eine farblose, angenehm riechende, bewegliche Flüssigkeit, welche durch Destillation ebenfalls wie der Acetylacetessigäther in niedriger und höher siedende Produkte zerfällt. Mit Eisenchlorid erzeugt er eine schöne himbeerrote Färbung. Er bildet kein (unlösliches) Kupfersalz; Wasser zersetzt ihn nur wenig. Den schon von BONNÉ (**74.** 392) dargestellten *Benzoylacetessigäther* erhält man am besten, wenn man ein mit 2 Vol. Äther verdünntes Benzoylchlorid verwendet, dann ist Kühlung mit Eis nicht nötig. Dieser Äther ist eine ziemlich starke Säure, welche Essigsäure aus ihren Salzen austreibt.

Der *Kupferbenzoylacetessigäther*, durch Schütteln einer konzentrierten Kupferacetatlösung mit dem Äther erhalten, besitzt im wasserhaltigen Zustande eine himmelblaue Farbe, schmilzt unter Zersetzung bei 180—190° und krystallisiert aus seiner alkoholischen Lösung smalteblau (vergl. **84.** 969.) (LIEB. Ann. **226.** 202—22. 30. Sept. 1884. Univers.-Lab. Jena; Journ. Chem. Soc. **47.** 1—11. Jan.)

Max Rubner, *Über die Einwirkung von Bleiacetat auf Trauben- und Milchzucker.* Wenn man zu einer verdünnten Traubenzuckerlösung etwas Bleizuckerlösung hinzufügt und nun Ammoniak einträufelt, bis eben ein bleibender Niederschlag eintritt, und dann erwärmt oder einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen läſst, so erhält man im ersten Falle unmittelbar, im letzteren nach einigen Stunden eine Verfärbung des Niederschlages zu rosarot oder fleischrot. Dieser Farbenton hält dann viele Stunden bis Tage an. Die Einwirkung von Bleizucker und Ammoniak auf den Traubenzucker tritt nicht unter allen Umständen ein; in allen Fällen dürfte es genügen, auf 20 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit unbekannten Zuckergehaltes zuerst etwa 1—1,5 ccm der in den Laboratorien verwendeten Bleizuckerlösung hinzuzusetzen und dann Ammoniak in der oben angedeuteten Menge. Zu reichlicher Ammoniakzusatz stört die Reaktion. Die Grenze der Empfindlichkeit der Reaktion dürfte zwischen 0,02—0,01 % Traubenzuckergehalt liegen. Durch Mischung mit einer fremden Substanz (Dextrin) ward

die Empfindlichkeit der Bleizuckerreaktion herabgesetzt; sie war aber immerhin ebenso groſs, wie die des BARFÖD'schen Reagens (Kupferacetat und freie Essigsäure). Diese Rotfärbung erleidet weder der Rohrzucker (O. SCHMIDT, Inaug.-Dissertat. Göttingen. 1861), noch der Milchzucker, noch das Dextrin, sondern nur der Traubenzucker. Der bei der Reaktion entstehende Niederschlag setzt sich leicht ab, wird durch Säuren, Alkalien und viel Wasser, kaum aber durch Alkohol zerlegt und scheint aus Zuckerblei zu bestehen. Das wohlausgewaschene Zuckerblei färbt sich beim Kochen in Wasser rot, ohne daſs dann die Flüssigkeit eine nennenswerte Menge Zuckers enthielte. Erst wenn man den roten Niederschlag zerlegt, kann eine kräftige Zuckerreaktion nach TROMMER im Filtrate erhalten werden. Wie ferner ein Versuch zeigte, kann der Zucker durch Schwefelwasserstoff quantitativ aus der Verbindung wiedergewonnen werden.

Bei groſsen Verdünnungen der Traubenzuckerlösungen verliert sich die Fleischfarbe des Niederschlages allmählich, und bei 0,02 p. c. Zuckergehalt fällt ein etwas mehr gelber, dann fleischfarbener Niederschlag, bei 0,01 p. c. aber nur mehr ein gelber Niederschlag aus. Auch dieser gelbgefärbte Niederschlag ist, wie sich zeigen lieſs, nur durch den Traubenzucker hervorgerufen und eine Modifikation der Probe.

Wird eine beliebige Traubenzuckerlösung mit einer gröſseren Menge gepulverten Bleizuckers versetzt und einige Zeit gekocht, sodann in die siedende Lösung Ammoniak eingeträufelt, bis eben ein dauernder Niederschlag entsteht, so färbt sich fast unmittelbar die ganze Lösung gelb und je nach der Konzentration dann rot; es setzt sich ein ebenso gefärbter flockiger Niederschlag ab, der aber bald in eine an Bleioxyd erinnernde gelbe Farbe übergeht. Rohrzucker und Dextrin geben, in gleicher Weise behandelt, keine Verfärbung. Der Milchzucker giebt zwar eine solche, zeigt aber dabei ein so charakteristisches Verhalten, daſs eine Verwechselung mit Traubenzucker nicht eintreten kann.

Milchzucker mit Bleizucker und Ammoniak versetzt und 20—25 Sekunden erhitzt, erleidet keine Veränderung. Als aber Milchzuckerlösungen längere Zeit im Kochen erhalten wurden, änderten sich die Verhältnisse: Konzentrierte Lösungen verfärben sich dabei, werden gelb und indem ein Teil des Milchzuckerbleies sich rot färbt, nimmt die ganze Masse eine Fleischfarbe an; eine einprozentige Milchzuckerlösung färbte sich nach 45 Sekunden langem Kochen gelb, und war nach einer Minute etwa fleischfarben. Eine Lösung von der nämlichen Konzentration gar nicht oder nur 20—25 Sekunden erhitzt zeigten nicht die geringste Veränderung. 0,5 p. c. Lösungen wurden nach 40 Sekunden langem Kochen gelb, und erst nach längerer Zeit trat ein rötlicher Farbenton ein. Bei Verdünnung bis zu 0,25 p. c. trat erst bei 10 Minuten langem Kochen leichte Verfärbung ein. Es läſst sich dieses Verhalten des Milchzuckers so erklären, daſs durch Kochen mit Bleizucker Veränderungen desselben erzeugt werden.

Milchzuckerlösungen verfärben sich bei 3—4 Minuten langem Kochen mit Bleizucker allein und werden gelb bis bräunlich. Träufelt man dann in eine derartige mit Bleizucker gekochte Milchzuckerlösung Ammoniak, so lange sich noch der Niederschlag löst, so tritt zunächst keine Gelbfärbung der Lösung auf, dann ohne Fällung eine äuſserst intensiv ziegelrote Färbung, sodann eine Trübung und endlich das Absetzen eines schön kirschrot bis kupferfarben gefärbten pulverigen Niederschlags. Die überstehende Flüssigkeit ist ungefärbt. Dieses Verhalten ist für Milchzucker sehr charakteristisch und empfindlich. Doch muſs zur Erlangung der Reaktion eine bestimmte Menge Bleizucker angewandt werden, welche man daran erkennt, daſs zu wenig Bleizucker eine schmutzigbraune Fällung hervorbringt, und daſs Ammoniak bei zu reichlichem Zusatz von Bleizucker keine Fällung verursacht.

Über den Zuckernachweis im Harne. Um mittels der geschilderten Reaktionen Traubenzucker im Harn aufzufinden, kann man den Niederschlag, der bei Zusatz von Bleizucker allein im Harn auftritt, entweder gleich abfiltrieren, und — falls nicht schon mit einem bedeutenden Überschuſs an Bleizucker gefällt wurde — dann dem Filtrate nochmals etwas Bleizucker hinzufügen, oder man kann zuerst mit essigsaurem Eisen kochen und dann das wasserklare Filtrat erst mit Bleizucker versetzen.

Die einzelnen Bleizuckerreaktionen sind nicht alle gleich scharf im Harne, wie in wässerigen Flüssigkeiten; recht auffallenderweise ist der Nachweis ganz geringer Milchzuckermengen im Harne sogar leichter als in wässeriger Lösung. Die Empfindlichkeit der Traubenzuckerproben im Harne geht bis zu 0,1 p. c. Zucker Harne von etwa 1,010 spez. Gewicht können unmittelbar zur Probe benutzt werden, konzentrierte sind zweckmäſsig erst mit dem gleichen Volum Wasser zu verdünnen.

Auch zum Nachweise des Milchzuckers im Harn ist es nötig, die mit Blei fällbaren Substanzen zuerst zu entfernen, wobei man die gleichen Verhältnisse wie beim geschilderten zweiten Traubenzuckernachweis (auf je 10 ccm Harn 3 g Bleizuckerzusatz und kräftiges Kochen, Einträufeln des Ammoniaks in die heiſse Flüssigkeit) einhalten kann. Harne über 1,020 spez. Gewicht werden erst verdünnt. Noch bei einem Gehalte des

Harns unter 0,05 p. c. Milchzucker können mit der Reaktion positive Resultate erhalten werden. (Ztschr. f. Biologie, **20**. 397—413. Physiol. Instit. München.

Max Rubner, *Über die Wärmebindung beim Lösen des Harnstoffes im Wasser.* Aus drei Bestimmungen ergaben sich für 1 g Harnstoff 61318 cal, woraus sich pro Molekül 3679 cal berechnen. Wenn sich also aller Stickstoff aus Muskeleiweifs, das nach der Bestimmung des Verf.'s 16,5% N enthält, als Harnstoff abspaltete, = 35,3 g aus 100 g, so würden von der Verbrennungswärme des Eiweifses nicht nur die des Harnstoffes und die des Kotes, sondern auch noch die negative Wärmebindung beim Lösen von Harnstoff in Wasser abzuziehen sein. Diese beträgt für 35,3 g = 2177 cal, also immerhin eine gar nicht zu vernachlässigende Gröfse. (Ztschr. f. Biologie **20**. 414—418. Physiol. Institut München.

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

E. Fremy und **Urbain**, *Chemische Untersuchungen über das Skelett der Pflanzen.* Die Substanz, welche Fremy in einer früheren Arbeit (**77**. 103; **82**. 72) *Cutose* genannt hat, bedeckt und beschützt die Luftorgane der Pflanzen. Man findet sie auch häufig in den fibrösen Teilen der Pflanzen. Die Cutose ist, was ihre chemischen Eigenschaften anbetrifft, die interessanteste Substanz in dem Skelett der Pflanzen: sie steht den Fettkörpern durch ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung sehr nahe, unterscheidet sich von diesen aber durch eine gewisse Zahl charakteristischer Eigenschaften, welche beschrieben werden.

Die Epidermis der Blätter besteht zum Teil aus Cutose; maceriert man die Blätter in Wasser bei 30—35°, so verändert sich das Parenchym, und nach einigen Tagen ist es möglich, die Epidermis von dem Faserrückstand zu trennen. Rascher kommt man zum Ziel, wenn man die Blätter einige Minuten in siedende Salzsäure taucht. Die auf solche Weise erhaltene Epidermis besteht aus drei Substanzen: an der Oberfläche befindet sich ein harzartiger Körper, welcher in siedendem Alkohol löslich ist, hierauf folgen zwei Membrane, welche aufeinander sitzen und verschiedene Eigenschaften zeigen; die welche auf dem Zellgewebe liegt und die untere ist, besteht aus einem in Kupferoxydammoniak unlöslichen, celluloseartigen Körper, welcher aber nach der Behandlung mit Salzsäure darin löslich ist. Diese erste Membran besteht also aus Paracellulose. Was die äufsere Membran betrifft, die durch den harzartigen Körper bedeckt wird, so bildet sie einen eigentümlichen Körper, welcher nichts anderes als Cutose ist. Zur Darstellung gröfserer Mengen haben die Vff. die Blätter der Agave benutzt.

Aus der so gewonnenen rohen Cutose erhält man die reine Cutose, wenn man jene in folgender Weise behandelt. Zuerst wird sie mit Alkohol gekocht, welcher das Harz und die Fettkörper beseitigt, dann werden die celluloseartigen Substanzen, sei es durch Schwefelsäuretrihydrat, welches die Cutose nicht löst, sei es durch Kupferoxydammoniak beseitigt; Vasculose ist in der Epidermis nicht vorhanden. Die auf solche Weise gereinigte Cutose wiedersteht der Einwirknng starker Säuren, ist in verdünnter Kalilauge und Natronlauge, sowie in Ammoniak unlöslich, wird aber durch Oxydationsmittel in heifser alkalischer Lösung verändert. Mit Salpetersäure giebt sie zuerst harzige Körper und dann Suberinsäure. Durch alkalische Lösungen und selbst durch Lösungen von alkalischen Carbonaten bei Siedetemperatur wird sie gelöst. Sie spaltet sich und giebt eine Art Seife, welche in Wasser löslich, in überschüssigem Alkali und in Salzlösungen unlöslich ist. Durch Baryt, Strontian und Kalk wird eine gleiche Spaltung der Cutose bewirkt. Durch Einwirkung von Basen giebt sie zwei neue Fettsäuren, eine feste, Stearocutinsäure, und eine flüssige, Oleocutinsäure; die letztere zeigt die allgemeinen Eigenschaften der flüssigen Fettsäuren; die feste dagegen unterscheidet sich durch mehrere Eigenschaften von den bekannten festen Fettsäuren: sie ist weifs, bei 76° schmelzbar, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Äther, wenig löslich in siedendem Alkohol und damit beim Abkühlen gallertartig erstarrend; die besten Lösungsmittel dafür sind Benzin und Eisessigsäure; beim Abdampfen dieser Flüssigkeiten scheidet sie sich in kleinen Nadeln ab; die einmal geschmolzene Säure giebt beim Erkalten einen harzartigen Körper, welcher nicht krystallinisch ist.

Die Verbindungen, welche die Alkalien mit der Stearocutinsäure eingehen, zeigen eine deutlich ausgesprochene Differenz mit denen der eigentlichen Fettsäuren; erhitzt man diese Säure mit verdünnter Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak, so erhält man gallertartige Salze; filtriert man aber die Flüssigkeit, so erkennt man, dafs diese Salze in Wasser unlöslich sind. Um lösliche und charakteristische Stearocutate zu erhalten, mufs man alkoholische Lösungen der kaustischen Alkalien in Siedehitze auf die Säure einwirken lassen, die Lösung scheidet dann krystallisierte Stearocutate ab.

Die beiden von der Cutose abstammenden Säuren haben die Eigentümlichkeit, sich unter dem Einfluſs siedenden Alkohols miteinander zu verbinden und eine Doppelsäure zu bilden, welche sich beim Abkühlen der Flüssigkeit in kleinen gelblichen Warzen abscheidet.

Nachdem auf diese Weise die Umwandlung der Cutose durch Alkalien in zwei Säuren, eine feste und eine flüssige dargethan war, versuchten die Vff., die Konsitution der Cutose festzustellen und zu finden, ob bei dieser Verseifung sich nicht vielleicht Glycerin oder ein anderer komplementärer Körper findet, welcher die Stelle eines Alkohols spielt. Diese Untersuchung war sehr langwierig. Die sich hierbei entgegenstellenden Schwierigkeiten waren zum groſsen Teil in der Seltenheit der Substanz begründet, übrigens müssen die Vff. erklären, daſs alle Versuche nach dieser Richtung hin erfolglos gewesen sind. Da auch die Analyse kein brauchbares Resultat ergab, so versuchten die Vff., auf synthetischem Wege aus Stearocutinsäure und Oleocutinsäure einen Körper herzustellen, welcher vielleicht der Cutose in ihren Eigenschaften gleicht. Hierbei haben sie einige interessante Resultate erhalten.

Es ergab sich, daſs unter verschiedenen Einflüssen beide Säuren für sich oder miteinander verbunden eine tiefgehende Modifikation erleiden. So verlieren z. B. beide in gewissen Fällen ihre Löslichkeit in Alkohol, Äther und kalten alkalischen Lösungen; die feste Säure, deren Schmelzpunkt zuerst 75° war, kann solche Veränderung erleiden, daſs der Schmelzpunkt auf 95° steigt; die flüssige Säure kann selbst membranartig werden, mit einem Wort, die beiden Säuren der Cutose nehmen, sobald sie einmal modifiziert sind, neue Eigenschaften an, durch welche sie der ursprünglichen Cutose sehr nahe kommen; sie bilden eine neutrale Substanz, welche durch Einwirkung von kaustischen Alkalien ebenso wie die Cutose eine Art von Verseifung erleidet und dies scheint der wichtigste Punkt zu sein.

Diese eigentümliche Umwandlung der beiden von der Cutose abstammenden Säuren erfolgt unter dem Einfluſs der Wärme und durch die Einwirkung des Lichtes; es ist eine wahre isomere Umwandlung, denn sie vollzieht sich in geschlossenen Röhren und bei Abschluſs der Luft; auch wurde erkannt, daſs die modifizierten Säuren ihre ursprüngliche Zusammensetzung bewahren.

Die Cutosemembran kann demnach als eine Substanz betrachtet werden, welche der Hauptsache nach eine Verbindung von Stearocutinsäure und Oleocutinsäure ist; die beiden Säuren sind aber in der Cutose in isomerer Weise umgewandelt, wodurch sie in Alkohol, Äther und alkalischen Lösungen unlöslich geworden sind. Der Membranzustand der beiden Säuren ist nicht allein auf ihre isomere Umwandlung zurückzuführen, sondern auch auf die Gegenwart von Kalk und Calciumphosphat, welche sich stets in beträchtlicher Menge in der Cuticula befinden.

Im Laufe dieser Untersuchnngen konnten die Vff. noch eine andere isomere Umwandlung nachweisen, welche durch die Einwirkung von Wärme auf einen Körper ausgeübt wird, welcher groſse Analogie mit der Cutose besitzt; dies ist die harzige Substanz, welche eine Zahl von Blättern bedeckt. Dieses Harz steht in seiner Zusammensetzung der Cutose sehr nahe, unterscheidet sich davon aber durch seine Löslichkeit in siedendem Alkohol und seinen Widerstand gegen konzentrierte Alkalien; durch Erhitzen verliert es seine Löslichkeit in siedendem Alkohol vollständig, ohne daſs seine Zusammensetzung dabei eine Änderung erleidet.

	Cutose des Epheu extrahiert durch		Cutose der Agave extrahiert durch Maceration	Harz der Blätter	
	Kupferoxyd-ammoniak	SO_3, 3 HO		löslich in Alkohol	unlösl. geworden in Alkohol
C	68,424	68,01	68,293	69,26	69,16
H	8,677	9,20	8,953	11,17	10,89
O	22,899	22,79	22,754	19,59	19,95

	Stearocutinsäure			Oleocutinsäure		
	gefunden	Formel	berechnet	gefunden	Formel	berechnet
C	75,55	C_{56}	75,000	66,594	C_{28}	66,666
H	10,35	H_{48}	10,714	8,192	H_{20}	7,936
O	14,10	O_8	14,286	25,214	O_8	25,398

Die Äquivalente dieser beiden Säuren wurden durch die Analyse der Kalium-, Calcium- und Bariumsalze bestimmt; vernachlässigt man die kleinen Mengen von Kalk und Calciumphosphat, welche in der Cuticula vorhanden sind, so kann man annehmen, dafs der organische Teil der Cutose die Elemente von 5 Äq. Oleocutinsäure und 1 Äq. Stearocutinsäure enthält.

Unter dieser Voraussetzung berechnet sich die Zusammensetzung 68,852 C, 8,665 H und 22,483 O. Die Zahlen weichen wenig von den durch die Analyse der Cutose gefundenen ab; überdies wurde gefunden, dafs bei der Zersetzung der Cutose durch Alkalien die beiden Säuren nahezu in obigem Verhältnisse entstehen.

Die Cutose, welche die Luftorgane der Pflanzen bedeckt, scheint infolge ihrer Stabilität und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien die Bestimmung zu haben, die zarten Organe der Pflanzen zu beschützen. Sie findet sich nicht nur an der Oberfläche der Luftorgane, z. B. der Blüten, Früchte und Stengel, sondern dringt auch oft in das Innere ein; die Vff. haben bis 43 p. c. Cutose im Kork gefunden, sie existiert ebenfalls in den Gefäfsen, welche die Textilfasern bilden.

In Verbindung mit den früher untersuchten Substanzen, Pektose und Vaskulose, ist die Cutose nicht nur durch ihre chemischen Eigenschaften interessant, sondern sie spielt auch eine bedeutende Rolle in industrieller Beziehung. Das Rösten, Brechen und Bleichen der Faserstoffe, sowie die Fabrikation des Papierbreies haben die Elimination dieser drei Substanzen zum Zwecke. Wenn man Fasern von Hanf, Lein, Nessel etc. mit solchen chemischen Agenzien bearbeitet, welche die Pektose, Vaskulose und Cutose beseitigen, ohne die eigentliche Faser anzugreifen, so erhält man eine Substanz, welche vollständig das Aussehen von Seide besitzt, welche die Vff. *Faserseide (Fibrisoie)* nennen, und welche gewifs manche neue Anwendungen finden wird. (C. r. **100**. 19—24. [5.*] Jan.)

Sacc, *Über die Zusammensetzung der Samen des Baumwollenbaumes und deren Reichtum an Nährstoffen.* Der in Bolivia in mehreren Spezies oder Varietäten kultivierte Baumwollenbaum besitzt Samen, welche aufserordentlich reich an stickstoffhaltigen Substanzen sind. Ihre Zusammensetzung ist folgende:

Caseïn	6,00	Stärke	9,60
Dextrin	0,20	Grünlichgelbes Öl	9,60
Zucker	2,00	Gelbes Wachs	0,80
Fibrin	23,70	Asche	8,00
Holzfaser	32,40	Wasser	8,00

Durch Mahlen erhält man aus 100 kg Samen 56,50 kg gelbes Mehl und 40,50 kg schwarze Kleie. Der Vf. ist überzeugt, dafs dieses Mehl eine aufserordentliche Bedeutung als Nahrungsmittel gewinnen kann. (C. r. **99**. 1160—61. [29.*] Dez. 1884.)

T. L. Phipson, *Chemische Erscheinungen bei der Respiration der Pflanzen. 2. Mitt.* (vergl. **84**. 826). Es wird in der Regel angenommen, dafs man grüne Pflanzenteile nur dem Lichte auszusetzen braucht, um sie zum Atmen zu bringen und dafs die sogenannten aktinischen Strahlen, welche die Verbindung von Wasserstoff und Chlor veranlassen und auf die photographischen Platten wirken, die Hauptursache für die Reduktion der Kohlensäure in den Pflanzen sind. Der Vf. findet, dafs die Temperatur ein ebenso wichtiger Umstand ist und dafs unter einem gewissen Temperaturgrade keine Gasentwicklung eintritt. CLOEZ und GRATIOLET waren die ersten, welche auf die Thatsache aufmerksam machten, dafs gewisse Wasserpflanzen nur dann Sauerstoff entwickeln, wenn das Thermometer auf einer gewissen Höhe steht; allein sie haben dabei unterlassen, die Intensität des Lichtes an verschiedenen Tagen bei verschiedener Temperatur zu vergleichen. An einem Novembertage, als das Thermometer 2° zeigte, war die Intensität des Tageslichtes nach photometrischen Messungen ungefähr ebenso grofs, als an einem Septembertage bei etwa 20°, dennoch war die Gasentwicklung an jenem Tage fast gleich Null und an diesem sehr reichlich. Am 14. Januar betrug die Temperatur aufserhalb des Fensters in des Vf.s Laboratorium etwa 7° C., wobei wenig oder gar kein Gas entwickelt wurde, trotz des hellen

Sonnenscheines; als man aber die Flasche, welche die Pflanze enthielt, in das Fenster hineinsetzte, wo die Temperatur 15° C. betrug, so konnte man bereits nach einer Stunde eine reichliche Gasentwicklung wahrnehmen.

Die Zirkulation im Pflanzen- und Tierkörper ist sehr abhängig von der Temperatur. Ein Blatt von Anacharis alsinastrum, in welchem eine lebhafte Zirkulation stattfand, zeigte, nachdem es vom Stengel abgepflückt war, eine sehr geringe Bewegung, sobald aber der Objektträger auf etwa 26—28° C. erwärmt wurde, trat eine sehr lebhafte Bewegung ein. Es scheint demnach, dafs in Pflanzen und Tieren die Funktion der Respiration innig mit der Zirkulation verknüpft ist, und die letztere ebensowohl von der Temperatur als von dem Lichte abhängt.

In der früheren Abhandlung hat der Vf. mitgeteilt, dafs die Gegenwart von Kohlensäure für sich allein nicht ausreicht, um die Entwicklung von Sauerstoff in Pflanzen unter dem Einflufs des Sonnenlichtes zu bewirken, sondern dafs noch etwas in dem Wasser enthalten sein mufs, in dem die Pflanzen vegetieren; denn Wasser, welches fünf Minuten lang gekocht, dann abgekühlt und mit der nötigen Menge Kohlensäure gesättigt worden war, gab keinen Sauerstoff. Es war gezeigt worden, dafs Wasserstoffsuperoxyd diejenige Substanz ist, welche durch das Sieden des Wassers zerstört worden war. Der Vff. hofft, einige Mitteilungen über diesen interessanten Gegenstand machen zu können.

Inzwischen hat er einige Beobachtungen über die von Ch. Morren und Liebig angenommene Entwicklung von Sauerstoff durch Infusorien zu machen Gelegenheit gehabt. Er hat zu wiederholten Malen wahrgenommen, dafs stagnierende Wässer gegen Ende Mai mit einem dünnen dunkelgrünen Schaum von öligem Aussehen bedeckt waren, aus welchem sich reichliche Mengen von Sauerstoff entwickeln. Die Untersuchung dieser Decke ergab, dafs sie nicht aus Infusorien, sondern aus Sporen, welche sich in lebhafter Bewegung befanden, bestand. Die Bewegung dauerte mehrere Stunden lang, nachher kamen die Sporen zur Ruhe und begannen zu keimen.

Allerdings befanden sich auch einige Infusorien unter diesen Sporen, doch waren dieselben leicht von letzteren zu unterscheiden. Der Vf. ist überzeugt, dafs die Sporen, in welchem eine aufserordentlich aktive Vegetation unter lebhafter Sauerstoffentwicklung stattfand, irrtümlicherweise für Infusorien gehalten worden sind und dafs bis jetzt kein Beweis dafür vorliegt, dafs die Infusorien im Sonnenlichte Gas entwickeln.

Der Vf. kommt noch auf einen andern Punkt zu sprechen. Es wird ganz allgemein angenommen, dafs die Spaltöffnungen der Blätter die wesentlichen Organe für die Respiration sind; allein es ist leicht zu zeigen, dafs sie durchaus nicht als solche betrachtet werden können, weil der Vf. viele seiner Respirationsversuche mit einzelligen Algen ausgeführt hat, bei denen diese gänzlich fehlen.

Ein wichtiger Umstand ist mit der Natur des Chlorophylls verknüpft. Zahlreiche Autoren nehmen an, dafs die Entwicklung von Sauerstoffgas durch Pflanzen im Tageslicht wesentlich durch Chlorophyll bewirkt wird, da sich überall bestätigt hat, dafs nur grüne Pflanzen und Pflanzenteile in dieser Weise wirken. Hiergegen spricht aber nicht allein der Umstand, dafs Protococcus Pluvialis, welcher nicht grün, sondern nur bräunlichgelb ist, ebenso gut Sauerstoff entwickelt, wie Protococcus palustris von smaragdgrüner Farbe, sondern auch noch eine merkwürdige Beobachtung, welche der Vf. gemacht hat, und welche darauf hinzuweisen scheint, dafs die Entstehung des Chlorophylls von der Sauerstoffentwicklung, und nicht umgekehrt die Sauerstoffentwicklung von dem Chlorophyll abhängt. Als er bei einem Versuch die Kohlensäure in einem Wasser, in welchem einzellige Algen wuchsen, zu neutralisieren beabsichtigte, setzte er eine kleine Menge Natronhydrat zu und fand, dafs nach 24 Stunden die Protococcuszellen gebleicht, aber nicht getötet waren. Jedenfalls hatte das Natron das Chlorophyll gelöst. Nach dreimaligem Auswaschen mit frischem Wasser wurden die Pflanzen abermals dem Sonnenlicht ausgesetzt und begannen nach etwa vier Stunden reichliche Mengen Sauerstoff zu entwickeln; am nächsten Tage zeigten sich überall grüne Flecke. Es ist ganz natürlich anzunehmen, dafs das Chlorophyll sich unter dem Einflufs des Lichtes wieder gebildet hat, da man weifs, dafs Pflanzen, die im Dunkeln wachsen, nicht grün werden; aber dieser Versuch scheint doch zu zeigen, dafs die Funktion der Atmung in den Pflanzen unabhängig vom Chlorophyll ist, mit anderen Worten, dafs das Chlorophyll erst durch den Respirationsprozefs gebildet wird.

Es ist mehrfach behauptet worden, dafs gewisse organische Säuren die Kohlensäure bei der Respiration vertreten könnten; der Vf. hat gefunden, dafs dies für Weinsäure, Citronensäure und Oxalsäure nicht der Fall ist, sobald man dieselben in äquivalenter Menge an Stelle der Kohlensäure dem Wasser zusetzt, in welchem einzellige Algen wachsen. Wendet man sie in sehr geringer Menge an, so zeigt sich mitunter die Entwicklung einer kleinen Menge Kohlensäure, welche jedenfalls aus den im Quellwasser enthaltenen Carbonaten herrührt. Wendet man sie in gröfserer Menge an, so wirken sie antiseptisch

und heben die Funktionen der Pflanze auf. Hieraus folgt, dafs diese organischen Säuren die Kohlensäure bei der Respiration nicht ersetzen können. Wenn dem so wäre, so wäre überhaupt das Vorkommen von freien organischen Säuren in Pflanzen unmöglich. (Chem. N. **50**. 288. 19. Dez. 1884.)

J. Ostersetzer, *Über den Stickstoff in künstlichem Dünger.* Da die Wirksamkeit der Düngemittel wesentlich mit durch die Form bedingt ist, in welcher der Stickstoff in ihnen enthalten ist, so hat der Vf. einige dahingehende Versuche angestellt. Er hat vier organische Substanzen gewählt, welche als Repräsentanten der hauptsächlichsten stickstoffhaltigen Verbindungen gelten können, die als Düngemittel Benutzung finden: Peruguano, getrocknetes Blut, Knochenmehl und Wollabfälle. In diesen hat er den Gesamtstickstoffgehalt und die Menge des in verschiedenen Substanzen löslichen Stickstoffes bestimmt, sowie das Verhalten bei der trockenen Destillation untersucht. (Chem. N. **50**. 291—292. 19. Dez. 1884.)

E. Salkowski, *Über das Verhalten der Skatolcarbonsäure im Organismus.* Die Versuche haben ergeben, dafs die Skatolcarbonsäure den Organismus, ohne Zersetzung zu erfahren, durchläuft. Allerdings zeigte sich bei einigen Versuchen, dafs ein gewisser Teil der in den Körper eingeführten Säure wohl verschwindet, dafs aber noch sehr kleine Quantitäten Säure sich mit aller Bestimmtheit im Harn nachweisen lassen. (Zeitschr. physiol. Chem. **9**. 23—33. Nov. [24. Juli] 1884. Berlin.)

Berth. Israel, *Zur Kenntnis der Wismutwirkung, insonderheit auf die Magenverdauung.* Der Vf. hat die Wirkung der Wismutsalze auf die Magenverdauung in der Weise geprüft, dafs er bestimmte Mengen von Eiweifs einmal durch künstlichen Magensaft allein verdauen liefs und dann bei Gegenwart des salpetersauren oder basisch salpetersauren Wismuts jedesmal zwei Stunden lang bei 38° C. Künstlicher Magensaft wurde durch Extraktion der frischen Magenschleimhaut vom Schweine mittels 0,1 prozentiger HCl dargestellt; verdaut wurde eine Lösung von Hühnereiweifs. Jedesmal wurde vor der Digestion der Gehalt der Verdauungsmischung an Eiweifs durch Erhitzen, Sammeln des Präzipitates auf gewogenem Filter, Trocknen bei 120° und Wägen bestimmt (das Gewicht der Asche wurde in Abzug gebracht) und ebenso nach zweistündiger Digestion der Gehalt der Mischung an noch unverdautem, nicht peptonisiertem Eiweifs. Jedes Verdauungsgemisch enthielt ursprünglich 0,19 g Eiweifs. Folgendes sind die Ergebnisse zweier Versuchsreihen. Es wurde verdaut in der:

	1. Reihe	2. Reihe
Kontrollflüssigkeit	0,185 g	0,186 g
Mit 0,1 bism. subnitr.	0,15 „	0,14 „
Mit 0,05 bism. nitr.	0,18 „	0,18 „

Es wird also die Verdauung im Magen bei Gegenwart von Wismutsalzen nicht günstig beeinflufst. Die Wirksamkeit der Wismutsalze bei Dyspepsien und anderen Magenleiden ist daher in einer indirekten Beförderung der Magenverdauung zu suchen. (Dissertat. Berlin 1884; Med. C.-Bl. **23**. 14—15.)

Justus Andeer, Der *Hauptsitz der aromatischen Verbindungen, speziell des Resorcins im Säugetierkörper.* Ein jedes der Phthaleïne, resp. Fluoresceïne, kann man durch Behandeln mit passenden Reagenzien in Tribromresorcin und in anderweitige Resorcinverbindungen umwandeln. Durch Sublimation derselben im Vakuum läfst sich schliefslich das Resorcin leicht in chemisch reinem Zustande isolieren.

Vf. hat ferner in dem „Voreuter" noch andere aromatische Verbindungen aus den Klassen der Mono-, Di- und Triphenole, welche die Milch zusammensetzen und desinfizieren oder vielmehr konservieren helfen, gefunden, wie beispielsweise: Anisol, Cuminol, Cymol, Thymol, kurz, alle Aromatica, welche in der Flora, die den Säugetieren zur gewohnten Nahrung dienen, sich vorfinden. Sobald diese aromatischen Elemente infolge krankhafter Zustände oder auch organischer Läsionen des „Voreuters" und seiner nächsten Umgebung mehr oder weniger oder schier gänzlich fehlen, so kann die Milch bereits in diesen Organen sich zersetzen; ist dies nicht der Fall, so vollzieht sich diese Zersetzung immer sehr schnell aufserhalb derselben. Unter solchen Umständen mufs eine derartige Milch selbstredend auf den Menschen krankheitserregend wirken, indem sie Abweichen, Dysenterie und selbst, wie dies besonders wiederholt in England beobachtet wurde, Typhus und andere Infektionsleiden der Art in en- und epidemischer Form verursacht.

Wie das Resorcin bei der Milchbildung und -konservierung eine Hauptrolle unter den aromatischen Verbindungen vertritt, so spielt es eine nicht minder wichtige bei der Bildung und Erhaltung der Butter. Versetzt man nämlich die Sahne mit einem bestimmten Zusatz von Resorcin, so giebt dieselbe eine viel gröfsere Menge Butter. Ferner verleiht das Resorcin zugleich der Butter, proportional der ihr zugesetzten Menge, eine strohgelbe,

goldgelbe Farbe, welche mit dem spezifischen *Resorcingelb* (= Resorcinxanthin, s. **Med.** Centralbl. **22.** 737) identisch ist. Auch der spezifisch süfsliche Geschmack, welcher vornehmlich die zurückbleibende Buttermilch so sehr charakterisiert, rührt ebenfalls nach Verf's. vielfachen diesbezüglichen Untersuchungen, zum grofsen Teil wenigstens, vom Resorcin (und Phenol) her. Beide Aromatica, der Milch, der Sahne und der Butter zugesetzt, verderben weder die Qualität, noch den Geschmack; sie vermehren im Gegenteil den angenehmen süfsen Geschmack und Geruch derselben. (Med. C.-Bl. **23.** 1—2.)

Kleine Mitteilungen.

Feuergefährlichkeit von Mischungen aus Superphosphat und Chilisalpeter. Anfangs März fand zu Oppin bei Halle in einem Schuppen, in welchem ca. 1000 Ctr. einer Mischung von Knochenkohlephosphat und Chilisalpeter lagerten, ein Brand statt, dessen Ursache nicht ermittelt werden konnte. Es entstand die Frage, ob eine solche Mischung sich durch Selbsterhitzung entzünden könne. Ein aus einem mineralischem Phosphat oder Rohguano hergestelltes Superphosphat, mit Chilisalpeter gemischt, kann sich nicht bis zur Selbstentzündung erhitzen, jedoch ist dies mit einem Knochenkohlephosphat möglich, obgleich noch nicht beobachtet, da sich z. B. in einem grofsen Haufen lagernde Holzkohle durch Feuchtigkeit stark erhitzte. Ratsam dürfte es immerhin sein, eine solche Mischung nur kurz vor dem Ausstreuen herzustellen. Aufserdem waren unter den mit den Löscharbeiten beschäftigten Leuten zahlreiche Erkrankungen und sogar zwei Todesfälle vorgekommen, die dem bei der Zersetzung des Chilisalpeters sich bildenden Stickoxyd und vielleicht auch entstehenden Kohlenoxyd zuzuschreiben sind. (Königsb. land- u. forstwissensch. Ztg. **26.** 177; Agrikulturchem. Centralbl. **13.** Hft. 7.)

Zinnoberimitation. Man löst in warmem Wasser, das man nach Zugabe einer kleinen Quantität Soda schwach alkalisch machte, 3—10 kg Eosin (je nach dem Preise, der für das fertige Fabrikat zu erzielen ist). In diese Lösung (ca. 5 kg Wasser auf 1 kg Eosin) giebt man unter fortwährendem Rühren 100 kg feinste Orangemennige und setzt nun 3—12 kg (je nach dem verwendeten Quantum Eosin) Bleizucker oder auch salpetersaures Blei, in warmem Wasser gelöst, zu. Man filtriert die Masse, preft dieselbe stark aus, schneidet die Prefskuchen in kleine Stücke und trocknet diese rasch, womöglich in einer Trockenstube. Nach dem Trocknen wird das Produkt gemahlen und sehr fein gesiebt. (Chem.-techn. Centralanz. **3.** 74.)

Inhalt: Andeer, J., Hauptsitz der aromat. Verbb. im Tierkörper 127. — Berthelot u. Vieille, Bestimm. der Verbrennungswärme von Kohlenstoff 115. — Duvillier, E., α-Äthylamidopropionsäure 117. — Fahlbusch, W., Rotwerden des Phenols 120. — Feuergefährlichkeit von Mischungen aus Superphosphat und Chilisalpeter 128. — Fremy, E., und Urbain, Skelett der Pflanzen 123. — Hager, H., Rotwerden des Phenols 120; Dasselbe 120. — Henry, L., Löslichkeit der Verbb. der Oxalsäurereihe 117. — Israel, B., Wismut, Wirkung dess. 127. — James, J. W., Acetessigäther 120. — Luginin, W., Verbrennungswärme der Äther einiger Säuren der Fettreihe 116. — Ostersetzer, J., Stickstoff im Dünger 127. — Phipson, T. L., Respiration der Pflanzen 126. — Pickering, Sp. U., Lösungswärme des Magnesiumsulfates 115. — Rubner, M., Einw. von Bleiacetat auf Zucker 121; Wärmebindung beim Lösen des Harnstoffes in Wasser 123. — Sacc, Samen der Baumwolle 125. — Salkowski, E., Verh. der Skatolcarbonsäure im Organismus 127. — Tschirch, A., Stärkemehlanalysen 119. — Verneuil, A., Selenharnstoff u. Derivate 119. — Weidel, H., und B. Pick, Collidin 119. — Wilfarth, H., Eine Modifikation der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode 113. — Williams, G., Synthese von Trimethylamin und Pyrrol 118. — Zinnoberimitation 128.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 8. **Chemisches Central-Blatt.** 25. Februar 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Bouty, *Über die elektrische Leitungsfähigkeit sehr verdünnter Salzlösungen.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **3.** 433—500. Dez. 1884; C.-Bl. 1884. 177. 273. 690.)

J. Dechant, *Über den Gang der Lichtstrahlen durch Glasröhren, die mit Flüssigkeit gefüllt sind, und eine darauf sich gründende Methode, den Brechungsexponenten kondensierter Gase zu bestimmen.* (Monatsh. f. Chem. **5.** 615—26. Dez. [16.*] Okt. 1884. Wien.)

W. Thörner, *Apparat zum Auffangen und zur direkten Analyse in Wasser gelöster Gase.* Der aus nicht zu dickwandigem Glase vorsichtig geblasene und gutgekühlte Meſscylinder *A* endet oben in ein durch einen Glashahn verschlieſsbares dickwandiges Kapillarrohr *D* und ist unten in einen starken Holzfuſs eingelassen. Der Cylinder faſst etwa 150 ccm, ist etwa 40 cm hoch und in $^1/_1$ ccm eingeteilt, so daſs $^1/_2$ ccm noch leicht abgeschätzt werden kann. Etwa 4 und 5 cm vom Boden desselben sind an gegenüberliegenden Seiten, aber nicht genau in gleicher Höhe, zwei Tuben angeblasen, durch welche mittels Kork- oder Gummistopfen die, genau nach der Zeichnung gebogenen Glasrohre *R* und R^1 eingeführt sind. Das Glasrohr *R* ist durch einen mit dem Quetschhahne *C* versehenen Gummischlauche mit dem geräumigen Glasballon *B* verbunden. Das Rohr R^1 ist zweimal rechtwinklig gebogen und dient dazu, mittels eines kleinen Gummischlauches und Quetschhahnes *H* den Meſsapparat später mit dem mit Versuchswasser gefüllten Kochkolben *K* zu verbinden.

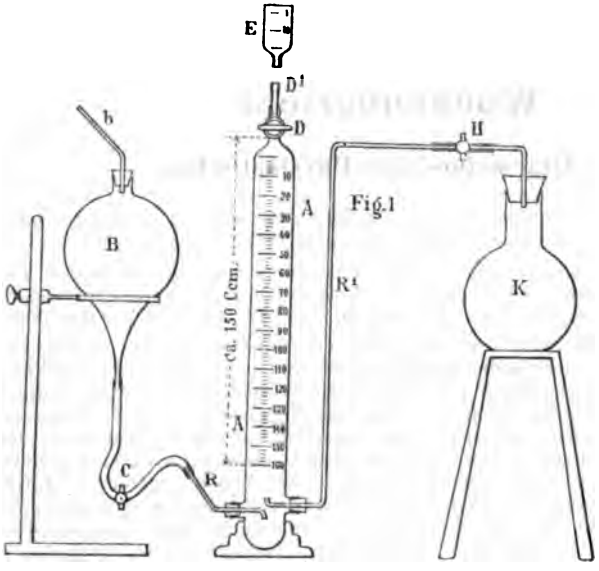
Zur Anstellung eines Versuches wird in bekannter Weise zunächst der mit gut schlieſsendem Gummistopfen, Knierohr, kurzem Gummischlauch und Quetschhahn versehene Kochkolben *K* trocken gewogen.[1] Dann wird der Kolben an Ort und Stelle mit dem Versuchswasser gefüllt, später wieder gewogen und so die Menge des Versuchswassers festgestellt. Hierauf wird in den Ballon *B* frisch ausgekochtes Wasser — dasselbe kann noch heiſs sein — gegossen und durch Heben desselben bei offenem Hahne *D* zunächst das Meſsrohr und Kapillarrohr vollständig mit Wasser gefüllt. Jetzt wird mit Hilfe eines Stückchens Gummischlauch auf D^1 ein kleiner Trichter gesetzt und durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes *D* bei niedrig stehendem Ballon *B* etwa 2 ccm reinstes Olivenöl in den oberen Teil des Meſscylinders gebracht. Diese Ölschicht hat den Zweck, später eine Absorption der Gase und besonders der Kohlensäure durch das erkaltende Wasser zu verhindern.

Ist der Apparat soweit hergestellt, so wird durch vorsichtiges Heben des Ballon *B* auch das Rohr R^1 vollständig mit Wasser angefüllt und dann, ohne Luftzutritt, mit dem

[1] Es ist sehr zu empfehlen, Gummistopfen und Schlauch mit den betreffenden Glasteilen durch Draht zu verbinden und den Schraubenquetschhahn ziemlich am Ende des Gummischlauches anzuschrauben, damit ein beim event. Transport durch die Temperaturveränderung entstehender Druck ohne schädliche Folgen bleibt.

ebenfalls vollständig mit Wasser angefüllten Schlauche des Kolbens *K* verbunden. Jetzt öffnet man den Quetschhahn *H*, senkt den Ballon *B* so tief als möglich, um den Druck zu vermindern, erhitzt langsam das in *K* befindliche Versuchswasser zum Kochen. Die gelöst, resp. absorbiert gewesenen Gase entwickeln sich rasch, entweichen durch das Rohr R^1 und sammeln sich über der Ölschicht im Meſscylinder *A* an, während das mitgerissene Wasser sich durch *R* nach *B* hin ausgleicht. Man setzt das Erhitzen, resp. Kochen solange fort, bis auch die Wassersäule im Meſscylinder eben zu kochen beginnt, was leicht zu erkennen ist.

Dann nimmt man die Gasflamme fort und läſst das Wasser in den Kochkolben zurücksteigen, was ohne jede Gefahr geschehen kann. Zeigt sich jetzt unter dem Stopfen in *K* noch eine kleine Luftblase, so muſs das Aufkochen wiederholt werden. Im anderen Falle entfernt man den Kochkolben und setzt den Meſscylinder, natürlich ohne Fuſs, zur schnelleren Abkühlung in ein gröſseres mit Wasser gefülltes Gefäſs, stellt später durch Heben oder Senken des Ballons *B* gleichen Druck her und liest das vorhandene Gasvolum ab.



Will man die aufgefangenen Gase dann behufs genauerer Untersuchung nach einem Eudiometer, Absorptionsrohr, einer BUNTE'schen Gasbürette etc. überführen, so verbindet man in bekannter Weise das Kapillarröhrchen D^1 durch einen engen, mit Quecksilber oder Wasser gefüllten Schlauch mit den betreffenden Apparaten und läſst durch Heben des Ballons und Öffnen des Hahnes *D* ein gewünschtes Gasvolum übertreten. Es liegt aber auch nichts im Wege, besonders, wenn es sich nur um die Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff (auch Kohlenoxyd) handelt, das Meſsrohr *A* direkt als Absorptionsrohr zu benutzen. Zu diesem Zweck verbindet man das Kapillarrohr D^1 durch ein kleines Stück Gummischlauch, oder noch besser durch Aufschleifen, mit dem Trichtergefäſs *E*, stellt durch Senken des Ballons *B* einen schwach luftverdünnten Raum her und läſst aus *E* mit Hilfe des Hahnes *D* die gewünschten Absorptionsflüssigkeiten eintreten, verfährt überhaupt genau, als wenn man mit einer BUNTE'schen Gasbürette operiert. Durch einfaches Heben des Ballons *B* ist jederzeit leicht Ausgleichung des Druckes herzustellen.

Da der Apparat schon in dieser ursprünglichen Konstruktion zur Zufriedenheit funktionierte, so hat Vf. demselben später die aus Fig. 2 ersichtliche, der BUNTE'schen Gasbürette ähnliche, verbesserte Form gegeben, die wohl ohne eingehendere Beschreibung verständlich sein wird.[1] Das Trichtergefäſs ist hier direkt fest mit dem Meſs- und Ab-

[1] Die Apparate sind von C. GERHARDT, MARQUARDT'S Lager chem. Utensilien, Bonn a. Rh., in bekannter guter Ausführung zu beziehen.

sorptionsrohr verbunden und der einfache Glashahn D durch einen Dreiweghahn ersetzt, mittels welchen einerseits Gase leicht nach anderen Apparaten abgeleitet und andererseits auch die Absorptionsflüssigkeiten zu dem Gasgemisch geführt werden können. Statt der Tuben, deren Stopfenverschluſs durch die heiſsen Wasserdämpfe und besonders auch durch die Absorptionsmittel leicht undicht wird, sind kurze Rohrstutzen R und R^1 direkt eingeschmolzen, von denen der untere R stets durch Gummischlauch mit dem Ballon B verbunden wird. Verschlieſst man nun R^1, so kann man den Apparat mit Vorteil als Gasbürette benutzen; verbindet man dagegen R^1 in angegebener Weise mit dem im Kochkolben K befindlichen Versuchswasser, so kann man die gelösten Gase desselben in das Meſsrohr überführen und direkt analysieren. (Rep. analyt. Chem. **5**. 14—17.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot und **Werner**, *Thermochemische Untersuchungen über die Bromsubstitutionen.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **3**. 551–67. Dez. 1884; C.-Bl. 1884. 547.)

E. Werner, *Thermische Untersuchungen über die gebromten Phenole.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **3**. 567—75. Dez. 1884; C.-Bl. 1884. 551.)

H. Le Chatelier, *Über die Gesetze der Lösung.* In seiner letzten Mitteilung (S. 2) hat der Vf. gezeigt, daſs die Stabilitätsbedingungen des chemischen Gleichgewichtes dieselben sind, wie die des mechanischen; das dort ausgesprochene Prinzip: *„der Opposition, Aktion und Reaktion“ (jedes im stabilen chemischen Gleichgewichte befindliche System etc.)* läſst die *Relation des Zeichens* erkennen, welche zwischen den beiden entgegengesetzten Erscheinungen besteht, aber sie ergiebt nichts über *die Relation der Gröſse.*

In gewissen Fällen aber konnte man diese Relation numerisch feststellen, indem man sich auf die mechanische Theorie der Wärme stützt, und deshalb hat der Vf. den Versuch gemacht, diese Methode zu verallgemeinern.

Die beiden Fundamentalprinzipien der Thermodynamik geben als Differentialgleichung einer adiabatischen Linie:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{E.L}{T(u'-u)}. \tag{1}$$

Diese Gleichung bietet an sich für die Experimentaluntersuchung kein Interesse, denn es ist unmöglich, die adiabatische Umwandlung eines chemischen Systemes zu realisieren. Verbindet man aber damit ein früher aufgefundenes Gesetz, z. B. das Gesetz der Entspannung des Systemes bei konstanter Temperatur, so kann man daraus das Gesetz der Ausdehnung des Systemes bei konstantem Drucke oder konstantem Volum ableiten und dies durch den Versuch kontrollieren. Der Vf. hat eine derartige Untersuchung über die Lösungen der Salze unternommen.

Die Gleichung (1) giebt, wenn sie auf die Verdampfung des Wassers und einer bei überschüssigem Salze gesättigten Salzlösung angewendet wird, und man dabei das Gesetz der Konstanz der Dampfspannungen und das MARIOTTE'sche Gesetz berücksichtigt, die folgenden Relationen zwischen diesen Spannungen und den Temperaturen:

$$\frac{d\omega}{dt} = \frac{E\lambda}{T(u'-u)}, \tag{2}$$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{E\left(\frac{xQ}{1-mx}+\lambda\right)}{T(u_1'-u_1)}. \tag{3}$$

In diesen Gleichungen bedeutet:

x den Löslichkeitskoeffizient, welcher die Zahl der in 1 Äq. Wasser gelösten Äquivalente des wasserfreien Salzes ausdrückt.

m die Zahl der Wasseräquivalente, welche 1 Äq. krystallisiertes Salz beim Lösen abgiebt.

Q die Lösungswärme von 1 Äq. krystallisiertem Salze bei Sättigung.

Diese beiden Gleichungen geben, wenn man das MARIOTTE'sche Gesetz berücksichtigt:

$$\frac{d\omega}{\omega} - \frac{dp}{p} = -k\,\frac{x}{1-mx}\,Q\,\frac{dt}{T^2}. \tag{4}$$

Andererseits ergiebt das WÜLLNER'sche Gesetz über die Dampfspannungen:

$$\frac{\omega - p}{\omega} = \delta x, \tag{5}$$

woraus folgt:

$$\frac{d\omega}{\omega} - \frac{dp}{p} = \frac{-\delta\, dx}{1-\delta x}. \tag{6}$$

Verbindet man (4) und (6), so erhält man als Differentialgleichung der Löslichkeitskurven:

$$\frac{\delta\ (1-mx)}{1-\delta x}\ \frac{dx}{x} = kQ\ \frac{dt}{T^2}. \tag{7}$$

Diese Gleichung kann nur als angenäherter Ausdruck für die Veränderung der Löslichkeit gelten, weil sie sich auf die beiden empirischen Gesetze von MARIOTTE und WÜLLNER stützt, welche selbst nur approximativ sind. Sie werden um so genauer, je gröfser der absolute Wert von Q ist; man überzeugt sich hiervon, wenn man bei der Berechnung die Korrektionsglieder, welche jene empirischen Gesetze genau machen, beibehält, und ferner läfst sich konstatieren, dafs die durch Vernachlässigung dieser Glieder begangenen Irrtümer von entgegengesetztem Zeichen sind und sich deshalb zum Teil kompensieren.

Man kann diese Gleichungen noch vereinfachen, wenn man erwägt, dafs die beiden Faktoren $(1-mx)$ und $(1-\delta x)$ im allgemeinen von der Einheit wenig verschieden sind. Die Gleichung nimmt dann die Form an:

$$\frac{dx}{x} = \frac{k}{\delta}\ Q\ \frac{dt}{T^2}.$$

Der Vf. beabsichtigt, in einer nächsten Mitteilung zu zeigen, dafs diese Formel, so approximativ sie auch ist, doch zu interessanten Schlufsfolgerungen führt, die sich durch den Versuch verifizieren lassen. (C. r. **100**. 50—52. [5.*] Januar.)

Guntz, *Thermische Untersuchungen über die Verbindungen des Fluors mit den Metallen.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **3**. 5—66. Sept. 1884; C.-Bl. 1884. 438 u. vor.)

G. André, *Thermochemische Untersuchungen über einige metallische Oxychloride.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **3**. 66—129. Sept. 1884; C.-Bl. 1884. 373 u. vor.; Journ. prakt. Chem. **30**. 127—34.)

W. Luginin, *Über die Verbrennungswärme einiger Substanzen der Fettreihe.* 1. *Acetal.* Nach den Untersuchungen von WURTZ und FRAPOLI kann das Acetal als eine Verbindung von 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. gewöhnlichem Äther angesehen werden.

$$C_2H_4O + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!> O = \left\{\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\!\!\right\}\!\!>O_2.$$

Es war demnach interessant, die thermischen Erscheinungen zu studieren, welche hierbei auftreten.

1 g Substanz (von KAHLBAUM) gab bei der Verbrennung 7784,81 cal und 1 Mol. nach der Gleichung:

$C_6H_{14}O_2$ flüssig + 17 O Gas = $6CO_2$ Gas + $7H_2O$ flüssig . . 918 583,98 cal

Bildungswärme des Acetals in grofsen Calorien . .	1047—919 = 128
Bildungswärme von C_2H_4O flüssig	+ 56 500
Bildungswärme von $C_4H_{10}O$	+ 72 000
Summa	128 500.

Die Differenz zwischen der Bildungswärme des Acetals und der seiner Komposanten beträgt 0,500 cal, woraus sich ergiebt, dafs die Bildungswärme des Acetals aus Aldehyd und gewöhnlichem Äther nur von einem minimalen thermischen Effekte begleitet ist.

Wenn man das Acetal als aus $C_2H_4O + 2C_2H_6O - H_2O$ gebildet annimmt, so erhält man für die Komposanten:

$$56{,}5 + 141{,}0 - 69{,}0 = +128{,}5 \text{ cal}.$$

Auch in diesem Falle findet also kaum ein thermischer Effekt statt.

2. *Mesityloxyd.* Auch dieses bietet ein gewisses Interesse, da es durch Verbindung von 2 Mol. Aceton unter Elimination von H_2O entsteht.

1 g Substanz entwickelt bei seiner Verbrennung . . . . . 8634,06 cal
1 Mol. in Grammen nach der Gleichung $C_6H_{10}O$ flüssig + 16 O Gas = $6CO_2$ + $5H_2O$ Gas entwickelt . . . . 846 137,88 cal.

Bei der Verbrennung von 2 Mol. $(CH_3)_2CO$, entwickeln sich 848 000 cal, d. h. fast ebensoviel, wie bei der Verbrennung des Mesityloxydes. Die Bildungswärme des letzteren aus den Elementen beträgt 63 000 cal, die Bildungswärme von 2 Mol. Aceton unter denselben Umständen 130 000 cal, von denen man die Bildungswärme von H_2O = —69 000 cal abziehen muſs; es bleiben also 61 000 cal.

3. *Crotonaldehyd*, $CH_3{=}CH{-}CH_2{-}COH$.

Wärme entwickelt bei der Verbrennung von 1 g Substanz . . . 7747,37 cal

Bei der Verbrennung von 1 Mol. in Grammen nach der Gleichung:

C_4H_6O flüssig + 10 O Gas = $4CO_2$ Gas + $3H_2O$ flüssig . . 542 316 cal.

Dieser Aldehyd kann aus 2 Mol. $C_2H_4O - H_2O$ entstehen.

Die thermischen Erscheinungen, welche diese Reaktion begleiten, sind:

Bildungswärme des Crotonaldehyds = 583—542 cal . . . . . 41 cal
Bildungswärme von $2C_2H_4O$ = 113—69 cal . . . . . 44 cal.

Es ergiebt sich hieraus, daſs bei der Umwandlung von $2C_2H_4O$ in Crotonaldehyd unter Abscheidung von Wasser ungefähr 3 cal aufgewendet werden.

4. *Isobuttersäure*, $(CH_3)_2.CH.CO_2H$.

In einer früheren Arbeit hat der Vf. (**81**. 337) seine Resultate über die Verbrennungswärme der Capronsäure mitgeteilt, welche um 2 p. c. höher gefunden wurde, als von FAVRE und SILBERMANN.

In der Absicht, auch die übrigen Zahlen der letztgenannten Beobachter über die Verbrennungswärme der Fettsäuren zu verifizieren, hat er zunächst die der Isobuttersäure bestimmt, welche von der der normalen Buttersäure nicht bedeutend differieren darf:

Wärme, entwickelt bei der Verbrennung von 1 g Substanz . . . 5884,04 cal

Verbrennungswärme von 1 Mol. Säure in Grammen nach der Gleichung:

$C_4H_8O_2$ flüssig + 10 O Gas = $4CO_2$ Gas + $4H_2O$ flüssig . . 517 796 cal.

In den Tabellen des Annuaire du Bureau des Longitudes pour 1885 findet man für die Verbrennungswärme der Buttersäure 497 000 cal angegeben, welche Zahl bedeutend niedriger ist, als die obige, für die Isobuttersäure gefundene. (C. r. **100**. 63—66. [5.*] Januar.)

3. Anorganische Chemie.

Désiré Gernez, *Untersuchungen über die krystallinische Überhitzung des Schwefels und über die Dauer der Umwandlung des überhitzten oktaedrischen Schwefels in prismatischen.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **3**. 266—79. Okt. 1884. 417.)

A. Joly, *Über die Sättigung der Phosphorsäure durch Basen.* In einer früheren Mitteilung (**82**. 281) hat der Vf. gezeigt, daſs man wässerige Lösungen von Phosphorsäure titrieren kann, wenn man als Index Helianthin, Tropäolin 00 oder Orange Poirrier Nr. 3 benutzt. Einige Tropfen einer sehr verdünnten wässerigen Lösung dieser Substanz (0,05 g in 100 Wasser) erteilen einer neutralen oder alkalischen Salzlösung eine gelbe Farbe, welche durch Zusatz von Säuren in Rot übergeht. Setzt man zu einer in dieser Weise gefärbten Lösung von freier Phosphorsäure tropfenweise eine Lösung von Kaliumhydrat, Natriumhydrat, Ammoniak, Kalk- oder Barytwasser, so beobachtet man, daſs der Übergang der roten Farbe in Gelb eintritt, wenn man genau ein Äquivalent der genannten Basen zugesetzt hat. Zu gleichem Zwecke kann man als Index auch Phenolphtaleïn benutzen. Dieses färbt bekanntlich eine saure Lösung nicht, auf Zusatz von Alkalien aber tritt Rotfärbung ein. Dies geschieth bei Phosphorsäure, wenn man zu einem Äquivalent derselben zwei Äquivalente Base zugesetzt hat.

Dieses verschiedene Verhalten der beiden Farbstoffe liefert den Beweis dafür, daſs die Neutralität eines Salzes aus einer starken Säure und einer starken Base, je nachdem sie durch verschiedene Farbstoffe bestimmt wird, eine verschiedene Bedeutung haben kann, und führt zu einem interessanten praktischen Resultate, denn durch gleichzeitigen Gebrauch der obigen beiden Farbstoffe kann man Phosphorsäure bei Gegenwart einer einbasischen Säure, z. B. Salzsäure titrieren. Die Neutralisierung der letzteren durch ein Äquivalent Base wird von beiden Farbstoffen übereinstimmend gezeigt. Nimmt man z. B.

die Flüssigkeit, welche man durch Zersetzung von Phosphoroxychlorid mittels Wasser erhält, so enthält diese ein Äquivalent Phosphorsäure und drei Äquivalente Salzsäure. Wenn man sie mit einigen Tropfen Orange Nr. 3 färbt und mit einer verdünnten alkalischen Lösung versetzt, so wird sie durch ein bestimmtes Volum der letzteren, z. B. V, neutralisiert. Zu der Lösung, welche jetzt hellgelb gefärbt ist, setzt man einige Tropfen Phenolphtaleïn und fährt mit Zusatz der alkalischen Flüssigkeit fort; die rote Farbe verschwindet, wenn man ein Volum von $\frac{V}{4}$ zugesetzt hat.

Mit der Salzsäure und Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit, welche man durch Zersetzung von Phosphorsuperchlorid erhält, findet man, dafs das Verhältnis der Volume einer Alkalilösung, welche man unter denselben Bedingungen verwenden mufs, 6:7 ist.

Seien allgemein x und y die Volume einer Alkalilösung, welche für sich ein Lösungsgemisch von Phosphorsäure und einer einbasischen Säure bei Gegenwart von Orange sättigt, und V das Gesamtvolum der Alkalilösung, so hat man die Relation:

$$x + y = V.$$

Ist andererseits V' das Volum derselben Alkalilösung, welche dasselbe Lösungsgemisch bei Gegenwart von Phenolphtaleïn sättigt, so hat man:

$$2x + y = V'.$$

Durch Verbindung der beiden Gleichungen erhält man die relative Menge von Phosphorsäure und einbasischer Säure, welche in dem Lösungsgemisch vorhanden sind. Die Differenz der beiden Volume $V'-V$ ergiebt unmittelbar das Gewicht der Phosphorsäure, wenn nur diese bestimmt werden soll.

Der Vf. wird in einer nächsten Arbeit einige andere einfache Resultate mitteilen, zu denen er unter Anwendung der genannten beiden Farbstoffe bei der Analyse der Phosphate, sowie beim Titrieren einiger Säuregemenge gelangt ist. Besonders giebt die Borsäure sehr glatte Reaktionen. (C. r. **100**. 55—57. [5*.] Januar.)

Hanriot, *Über das Wasserstoffsuperoxyd.* Reines Wasserstoffsuperoxyd ist ein schwer herzustellender Körper, und gewifs haben wenig Personen dasselbe unter den Händen gehabt. Eine verdünnte Lösung dagegen läfst sich sehr leicht gewinnen, und im Handel findet man zu mäfsigem Preis ein Präparat, welches sein acht- bis zehnfaches Volum Sauerstoff entwickelt. Da der Vf. für eine Untersuchung, über welche er später berichten wird, konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd nötig hatte, so mufste er sich gröfsere Mengen davon bereiten, und dabei hat er gefunden, dafs die meisten der Reaktionen, die für diesen Körper angegeben werden, mit denen des konzentrierten Wasserstoffsuperoxydes nicht übereinstimmen.

Einwirkung von Wärme. Wenn man sehr verdünntes Wasserstoffsuperoxyd, z. B. solches zu 5—10 Vol. destilliert, so zersetzt es sich nicht in wahrnehmbarer Weise. Der Vf. destillierte 500 ccm von 5,8 Vol. und sammelte 250 ccm Destillat, welches er mit dem Rest wieder mischte. Der Titer dieses Gemenges betrug dann 5,2 Vol. Unter diesen Bedingungen destillert eine kleine Menge über, während der gröfsere Teil sich im Rückstand konzentriert. Sobald aber die Flüssigkeit bald 10 Vol. enthält, beginnt die Zersetzung. Gleichwohl ist bei einem reinen Präparat die Zersetzung langsam genug, um die Flüssigkeit im Wasserbade konzentrieren zu können, wie sich aus den folgenden Zahlen ergiebt.

100 g Wasserstoffsuperoxyd von 15 Vol. wurden in einem grofsen Uhrglase eingedampft und lieferten 9 g von 72 Vol. Diese Grenze konnte nicht überschritten werden, da von hier ab die Konzentration durch die Zersetzung kompensiert wird. Übrigens variiert die Grenze mit der Reinheit des Präparates.

In der Praxis kann man das Wasserstoffsuperoxyd bis zu 15 Vol. konzentrieren, ohne dabei erheblich zu verlieren. Dies ergiebt sich aus dem Folgenden.

800 ccm Wasserstoffsuperoxyd von 3,15 Vol. wurden im Wasserbade bis auf 115 ccm von 15,275 Vol. eingedampft. Der Verlust durch Zersetzung und Verdampfung betrug also $^2/_7$, was von keiner Bedeutung ist, wenn es sich darum handelt, so verdünnte Lösungen zu konzentrieren. Übrigens würde der Verlust noch geringer gewesen sein, wenn man die Dämpfe, welche einen Teil der Substanz mit sich führen, kondensiert hätte.

Einwirkung von Kälte. Bringt man verdünntes Wasserstoffsuperoxyd in eine Kältemischung von Kochsalz und Eis, so erstarrt es bald, und die Krystalle bestehen nahezu aus reinem Wasser. Die gröfste Schwierigkeit aber besteht darin, die Mutterlauge von diesen Eiskrystallen zu trennen. Absaugen würde hier wohl gute Dienste leisten, doch erhielt der Vf. auch befriedigende Resultate durch ein methodisches Auswaschen der Krystalle mit anderen weniger konzentrierten und auf 0° abgekühlten Lösungen.

Im Momente des Erstarrens beobachtet man oft die Entwicklung von Gasblasen. Diese

rühren nicht von einer Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, sondern nur von einer Abscheidung des im Wasser gelösten Sauerstoffes her.

Schmilzt man das Eis, welches man durch Gefrieren einer Lösung von 20—50 Vol. erhält, so ist das zuerst ablaufende Wasser reicher an Wasserstoffsuperoxyd, als der andere Teil. Der Vf. ist deshalb geneigt, die Existenz eines bei — 13° bis — 15° schmelzenden Hydrates anzunehmen.

Setzt man die Einwirkung der Kälte fort, so konzentriert sich die Flüssigkeit mehr und mehr, aber ihr Gehalt ist nicht umgekehrt proportional der gesammelten Flüssigkeit, weil es sehr schwierig ist, die von den Krystallen eingeschlossenen Mutterlaugen zu trennen und vielleicht auch wegen der Bildung des genannten Hydrates. Die besten Resultate wurden erhalten, wenn man ungefähr die Hälfte der angewendeten Flüssigkeit sammelte. Folgende Zahlen erläutern das.

500 g Lösung von 11,8 Vol. wurden zum Gefrieren gebracht, die abgetropfte Flüssigkeit betrug 300 ccm und enthielt 17,9 Vol., während die Krystalle nach dem Schmelzen nur 0,75 Vol. enthielten. Diese 300 ccm gaben nach abermaligem Gefrieren 200 ccm Flüssigkeit von 23 Vol. Ferner wurden 10,650 g Wasser von 13 Vol. zum Gefrieren gebracht. Hieraus isolierte man folgende Portionen:

4,200 kg	Wasser von	19,5 Vol.
0,180	„	25,74 „
0,650	„	23,08 „
1,250	„	14,62 „
2,650	„	3,93 „
1,700	„	1,06 „

Steigt die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds höher, so wird das Gefrieren schwierig, und wenn der Titer 70 Vol. erreicht, so tritt selbst bei — 13° kein Gefrieren mehr ein.

Unter Anwendung starker Kältemittel, z. B. Methylchlorid, konnte noch bei — 15° Gefrieren bewirkt werden. Die Flüssigkeit konzentriert sich in diesem Falle auch noch, aber viel langsamer.

Darstellung. Nach dem Vorhergehenden ist zur Darstellung eines konzentrierten Wasserstoffsuperoxydes der folgende Weg zu empfehlen. Man bereitet sich ein Präparat von 6—8 Vol. durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Bariumsuperoxyd, welches zur Entfernung der löslichen Salze mit Wasser ausgewaschen war. Dieses Präparat wird bis zur deutlich alkalischen Reaktion mit Barytwasser versetzt. Hierdurch wird Bariumsuperoxyd, sowie Eisenoxyd und Manganoxyd, wenn diese in der Flüssigkeit vorhanden waren, gefällt; man filtriert, neutralisiert mit Schwefelsäure und konzentriert die Flüssigkeit im Wasserbade bis 12—15 Vol., hierauf bringt man sie wiederholt (4—5 mal) zum Gefrieren, bis man zuletzt ein Produkt von 70—80 Vol. erhält, dessen Konzentration man im trocknen Vakuum vollendet. (C. r. **100.** 57—60. [5*.] Jan.)

S. U. Pickering, *Über isomere Modifikationen des Natriumsulfats.* (Journ. Chem. Soc. **45.** 686—90; Dez. 1884; C.-Bl. 1884. 963.)

De Forcrand, *Über die Sulfite und Disulfite des Natriums.* (Ann. Chim. Phys. [6] **3.** 242—49. Oktober; C.-Bl. 1884. 438.)

F. B. Guthrie, *Über die Löslichkeit gewisser Salze in schmelzendem Natriumnitrat.* Der Vf. hat Versuche mit Sulfaten, Chromaten und Carbonaten von Barium, Strontium, Calcium und Blei angestellt. Diese Salze wurden in kleinen Quantitäten zu schmelzenden Natriumnitrat gesetzt und damit umgerührt. Nachdem die Masse sich soweit abgekühlt hatte, dafs sie teilweise erstarrt war, gofs man den noch flüssigen Anteil aus und analysierte ihn. Als Hauptresultat ergaben sich folgende Löslichkeiten: für Bariumsulfat 2,6 p. c., Bariumchromat 0,205 p. c., Bariumcarbonat 0,916; für die Strontiumsalze in derselben Reihenfolge 1,845, 2,133 und 0,69, für die Calciumsalze 1,477, 0,547 und 0,294, für die beiden ersten Bleisalze 6,82 und 0,245, das Bleicarbonat wurde bei der Schmelztemperatur zersetzt. (Chem. N. **50.** 282. 12. [4.] Dez. 1884. London Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **47.** 94—98.)

Edward Divers und **Tetsukichi Shimidzu**, *Über Magnesiumhydrosulfidlösung und deren Gebrauch als Schwefelwasserstoffquelle bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.* (Journ. Chem. Soc. **45.** 699—702. Dez. 1884; C.-Bl. 1884. 964.)

L. L'Hote, *Über die Reinigung des arsenhaltigen Zinks.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **3.** 141—43. September; C.-Bl. 1883. 561.)

A. Geuther, *Untersuchungen über Schwefelverbindungen. 10. Über die Einwirkung von Bleihydroxyd und Silberoxyd auf die wässerige Lösung von Natriumpentasulfid und Natriumdithionit.* I. R. Böttger (**84.** 601) hat in seiner Abhandlung über die Consti-

tution der Alkalipolysulfide gezeigt, daſs das Natriumpentasulfid beim Kochen seiner wässerigen Lösung mit Bleihydroxyd neben Bleisulfid und Wasser nur Natriumdithionit, das Natriumtetrasulfid bei gleicher Behandlung auſserdem aber noch Natriumhydroxyd, keines von beiden aber Natriumsulfat liefert. Es wird dies durch die Annahme erklärt, daſs das Natriumpolysulfid sich verhalte wie Natriummonosulfid und Schwefel, das Monosulfid durch Umsetzung mit Bleihydroxyd in Bleisulfid und Natriumhydrat verwandelt werde, und dieses letztere mit dem zuerst ausgeschiedenen Schwefel beim Kochen sodann das Dithionit erzeuge. Der Vf. hat die Richtigkeit dieser Auffassung durch den Hinweis auf das bekannte Verhalten der löslichen Metallmonosulfide zu Bleihydroxyd und Kupferoxyd, welches damit völlig im Einklang steht, zu bestätigen versucht.

Da mit der Richtigkeit dieser Auffassung aber der Beweis für die Unrichtigkeit der Ansicht, die Polysulfide seien Thiosulfate gegeben war, wurde die Sache einer experimentellen Prüfung unterworfen. Frisch gefälltes feuchtes Bleihydroxyd, resp. Silberoxyd und frisch bereitete Natriumpentasulfidlösung wurden miteinander in einem Stöpselcylinder bei gewöhnlicher Temperatur bis zur völligen Umsetzung geschüttelt. Es wurde durch zwei Versuche der Beweis geliefert, daſs die Einwirkung des Bleihydroxyds auf eine Natriumpentasulfidlösung nach der Gleichung verläuft: $3Na_2S_5 + Pb_3O_4H_2 + 2H_2O = 6NaHO + 12S + 3PbS$, und daſs sich das Natriumpentasulfid also in der That verhält wie Natriummonosulfid und Schwefel.

Es kann demnach nicht zweifelhaft sein, daſs das beim Kochen einer Natriumpolysulfidlösung mit überschüssigem Bleihydroxyd auftretende Natriumsalz der unterschwefligen Säure seine Entstehung nicht einer primären Reaktion, d. h. einer einfachen Auswechselung von Polysulfidschwefel gegen Sauerstoff verdankt, sondern die Folge ist einer secundären Reaktion, nämlich der Einwirkung des zuerst abgeschiedenen Polysulfidschwefels auf die durch Umsetzung entstandene Natronlauge, wie es Böttger (l. c.) in seinen Gleichungen angenommen hat.

Wendet man an Stelle des Bleihydroxyds das Silberoxyd an, so verläuft der Hauptsache nach die Reaktion, analog wie bei Anwendung des Bleihydroxyds: es zerfällt nämlich das Polysulfid zunächst in Monosulfid und Schwefel, und wird das erstere dann weiter in Natriumoxyd umgesetzt. Bei dieser Umsetzung wurde auch die Bildung von Schwefelsäure nachgewiesen, deren Entstehung man so deuten könnte, daſs sie in der That durch einfache Auswechslung von Polysulfidschwefel gegen Sauerstoff entstände. Ein Versuch lehrte aber, daſs die Schwefelsäure einfach durch die Wechselwirkung von Silberoxyd und Schwefel ($4Ag_2O + 4S = Ag_2SO_4 + 3Ag_2S$) gebildet worden ist.

II. Die wässerige Lösung des Natriumdithionits reagiert ganz schwach alkalisch, so schwach, daſs schon ein einziger Tropfen sehr verdünnter Essigsäure sie sauer reagierend macht, ohne eine Trübung zu bewirken. Trägt man in eine Lösung von Natriumdithionit aber feuchtes Bleihydroxyd ein, so wird dieselbe sofort stark alkalisch; das Bleioxyd macht also aus dem Salz Natriumoxyd frei. Ebenso verhält sich Silberoxyd. Die Einwirkung des letzteren auf Natriumdithionit verläuft nicht derart, daſs einfach Schwefel gegen Sauerstoff ausgetauscht wird, sondern in folgenden drei Phasen:

$$\begin{array}{lllll} Na_2S_2O_3 + & Ag_2O & = & Ag_2S_2O_3 & + Na_2O \\ Ag_2S_2O_3 & & = & Ag_2S & + SO_3 \\ SO_3 + & Na_2O & = & Na_2SO_4 & \\ \hline \Sigma\ Na_2S_2O_3 + & Ag_2O & = & Ag_2S & + Na_2SO_4 \end{array}$$

Als Resultat aller Versuche ergiebt sich, daſs die Auffassung, die Polysulfide sowohl, als die Dithionite seien Thiosulfate, falsch ist. (Lieb. Ann. **226**. 232—240. 30. September 1884. Jena.)

4. Organische Chemie.

Alexius Albitzky, *Über das Brechungsvermögen des aus Allyldimethylcarbinol sich bildenden Kohlenwasserstoffes* $C_{12}H_{20}$. Dieser Kohlenwasserstoff wurde nach der Methode von W. Nikolsky und A. Saytzeff dargestellt. Die Bestimmung der Brechungsindices wurde unternommen, um nach der Regel Brühl's zu prüfen, ob in dem Molekül des Kohlenwasserstoffes drei doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome anzunehmen sind, welche existieren werden, wenn wir voraussetzen, daſs der Kohlenwasserstoff analog dem Diisobutylen aus Trimethylcarbinol sich bildet. Das war besonders interessant, weil bei früheren Untersuchungen von J. Kanonnikoff Resultate erhalten wurden, welche nur auf zwei doppelte Bindungen schlieſsen lieſsen. Die Bestimmung der Brechungsindices für den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ wurde unter Mitwirkung von J. Kanonnikoff für die Sprektallinien α, β und γ des Wasserstoffes und für Fraunhofer's Linie D ausgeführt.

Bei der Bestimmung wurden folgende Resultate erhalten:

P	$t°$	d^{0}_{t}	n_α	n_D	n_β	n_γ	A	B
164	18,4°	0,8381	1,47286	1,47683	1,48537	1,49369	1,45667	0,69829

$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$P\frac{n_\alpha - 1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
0,5642	92,52	86	6,52	0,5448	89,34	84,12	5,22

Diese Resultate lassen in dem Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{20}$ drei doppelte Bindungen vermuten. (Journ. pr. Chem. **30**. 213—14. Nov. 1884. Kasan.)

W. Schestakoff, *Notiz über die Zusammensetzung des bei Darstellung des Diallylcarbinols auftretenden Nebenproduktes.* Um die Frage zu entscheiden, ob auch in den hochsiedenden Portionen, welche sich bei der Darstellung des Diallylcarbinols bilden, eine dem bei der Bereitung des Allyldimethylcarbinols von W. Dieff enthaltenen Nebenprodukte analoge Substanz enthalten ist, wurde die bei der Darstellung des Diallylcarbinols zwischen 190°—230° siedende Portion fraktioniert. Die als Hauptportion isolierte, ölige Flüssigkeit von dem Siedepunkte 207°—215° gab bei der Analyse Resultate, aus denen sich die Formel $C_{10}H_{18}O$ berechnet. Hiernach darf man annehmen, dafs diese Substanz als Diallylcarbinol betrachtet werden kann, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Propyl substituiert ist. (Journ. pr. Chem. **30**. 215—16. Nov. 1884. Kasan.)

Alexius Albitzky, *Über die aus β-Dipropyläthylenmilchsäure sich bildende β-Dipropylakrylsäure.* Zur Darstellung der β-Dipropylakrylsäure aus der entsprechenden Dipropyläthylenmilchsäure benutzte der Vf. zwei Methoden. Nach dem einen Verfahren wurde die Ausscheidung eines Moleküls Wasser durch Einwirkung von Dreifachchlorphosphor, nach dem anderen Verfahren durch Einwirkung von Schwefelsäure bewirkt. Die auf die eine oder andere Weise dargestellte reine Säure ist eine harte weifse krystallinische Substanz. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, schwieriger in Wasser. Aus Benzol krystallisiert sie in radial gruppierten Nadeln. Sie schmilzt bei 80—81° und erstarrt bei 73°. Es wurde dargestellt das Kalium-, Natrium-, Lithium-, Calcium-, Barium-, Zink-, Kupfer-, Blei- und Silbersalz. Nach der Bildungsweise der Säure kann man ihr, wie es scheint, die Formel $(C_3H_7)_2C = CH—COOH$ geben. (Journ. pr. Chem. **30**. 209—12. Nov. 1884. Kasan.)

L. Henry, *Über die Schmelzbarkeit in der Oxalsäurereihe.* Auf diesen Gegenstand hat bereits Baeyer (Ber. Chem. Ges. **10**. 1286) die Aufmerksamkeit gelenkt, indem er folgendes zeigte: 1. Die Glieder mit paaren Kohlenstoffatomen haben einen höheren Schmelzpunkt als die mit unpaaren. 2. In der Reihe der unpaaren Säuren steigt der Schmelzpunkt mit dem Kohlenstoffgehalt, während er in der der paaren sinkt, so dafs beide Reihen sich einem gewissen mittleren Wert nähern. Diese Beobachtungen Baeyer's beziehen sich auf die Glieder der Oxalsäurereihe C_4 (Bernsteinsäure) und C_{11} (Brassylsäure), beide mit eingeschlossen. Der Vf. stellt seine Betrachtungen über die fünf ersten Glieder der Reihe von der Oxalsäure $C_2H_2O_4$ bis zur Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ an. (C. r. **100**. 60—63. [5.*] Jan.

J. D. Van der Plaats, *Bestimmungen einiger Atomgewichte.* 1. *Kohlenstoff;* durch Verbrennung von Graphit, Zuckerkohle und Filtrierpapierkohle erhielt man bei sechs Versuchen Werte zwischen 12,0012 und 12,0053.

2. *Phosphor.* a) Durch Fällung von Silber aus einer Lösung von Silbersulfat mittels Phosphor, gefunden 30,90 und 30,97, b) durch Analyse von Silberphosphat Ag_3PO_4 31,08 und 30,95; c) durch Oxydation von gelbem Phosphor durch Sauerstoff bei niedrigem Druck gefunden 30,96 und 30,99.

3. *Zinn.* Bankazinn wurde durch Salpetersäure oxydiert und die Zinnsäure reduziert. Man erhielt als Atomgewicht bei sieben Versuchen Zahlen zwischen 118,01 und 118,14. Bei diesen Berechnungen wurde O = 16 und Ag = 107,93 angenommen.

4. *Zink.* Reines Zink wurde durch Reduktion von Zinkoxyd in einem Wasserstoffstrom oder durch Elektrolyse des Sulfates dargestellt. Mit diesem wurde verdünnte Schwefelsäure zersetzt und der entwickelte Wasserstoff (H = 1) gemessen. Man erhielt als Atomgewicht bei drei Versuchen 65,14, 65,18 und 65,21 (C. r. **100**. 52—55. [5.*] Jan.)

A. Müntz und **V. Marcano**, *Über den Perseït, eine dem Mannit analoge Zuckerart.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **3**. 279—88. Oktober 1884; C.-Bl. 1884. 667.)

Jules Regnauld, *Experimentaluntersuchungen über die Konservierung des Chloroforms.* Vf. prüfte zwei Chloroformsorten (SOBEIRAN'sches und Chloralchloroform), welche auf das sorgfältigste gereinigt waren. Schliefslich wurden dieselben einmal über Natrium destilliert und dann im Dunkeln bei einer Temperatur von 60 bis 61° rektifiziert.

Die mit diesen Chloroformsorten angestellten Experimente bestätigten im wesentlichen die schon früher von BILZ, MAISCH und anderen vertretene Ansicht, dafs Chloroform der Luft und dem Licht zugleich ausgesetzt, sich zersetze, und widerlegten die Ansicht PERSONNÉ's, dafs nur chloralhaltiges Chloroform auf diese Weise der Zersetzung unterläge. In vollständig trockenen Flaschen an einem dunklen Orte aufbewahrtes Chloroform unterlag der Zersetzung nicht. Um zu erfahren, welches Mittel das geeignetste zur Konservierung des Chloroforms sei, hat REGNAULD eine gröfsere Anzahl von Versuchen mit Äthylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Äthyläther, Benzin und Toluol angestellt. Drei Proben, welche mit je $^1/_{100}$, $^1/_{500}$, $^1/_{1000}$ ihres Gewichtes Äthylalkohol versetzt waren, hielten sich auch im direkten Sonnenlicht über neun Monate unverändert. Weniger günstig waren die Resultate bei Amylalkohol und Methylalkohol. Äther erhielt das Chloroform acht Monate unverändert, wenn in oben angegebenem Verhältnisse zugesetzt. Ein Tausendstel Toluol konservierte auf 15 Monate; sehr ungünstig wirkte dagegen Benzin, denn eine Mischung von 1 in 1000 zersetzte sich schon nach zwei Tagen, 1 in 500 nach sieben Tagen.

Über das Verhalten des Chloroforms bei Aufbewahrung über reinem Sauerstoffgas und Stickstoffgas sind ebenfalls Versuche angestellt, welche ergaben, dafs Sauerstoff eine Zersetzung in Salzsäure und Chlorkohlenoxyd herbeiführt, Stickstoff dagegen ohne Einwirkung bleibt. (Journ. Pharm. Chim; Pharm. Centralh. **26**. 26.)

G. Chancel und **F. Parmentier**, *Über ein Hydrat des Chloroforms.* Als die Vff. ein Gemenge von Wasser und Chloroform längere Zeit in schmelzendem Eis stehen liefsen, bildeten sich an der Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten Krystalle, deren Menge bei längerem Stehen langsam zunahm. Die Diffusionsfähigkeit des Chloroforms in Wasser, welche an sich schon gering ist, wird durch die Krystallschicht noch vermindert; wenn man aber von Zeit zu Zeit schüttelt, so gelingt es in kurzer Zeit, eine beliebig grofse Quantität dieser Krystalle zu erhalten, vorausgesetzt, dafs die Temperatur immer 0° bleibt. Diese Krystalle sind ein Hydrat des Chloroforms. Mitunter verzögert sich trotz Einhaltung aller genannten Bedingungen die Krystallbildung, tritt aber, wenn man einen fertiggebildeten Krystall in die Mischung hineinwirft, bald ein, ganz ähnlich wie bei dem Phänomen der Überschmelzung. Erniedrigt man die Temperatur unter 0°, so ist die Bildung der Krystalle ebenfalls unsicher. In einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee erhielten die Vff. nach wiederholtem Schütteln keine Krystalle von Chloroformhydrat, sondern Eiskrystalle, welche sehr wenig Chloroform enthielten. Dies kommt daher, dafs die Bildungswärme des Chloroformhydrates kleiner ist, als die Erstarrungswärme des Wassers.

Die Krystalle des Chloroformhydrates bilden farblose Blättchen, welche denen des Kaliumchlorates sehr ähnlich sind. Mitunter können sie beträchtliche Dimensionen annehmen, und einige zeigen die Form eines regulären Sechsecks. Ihr spezifisches Gewicht steht zwischen dem des flüssigen Chloroforms und der wässerigen Lösung desselben in der Mitte, denn wenn man sie bei 0° in ein Gefäfs, welches Chloroform und Wasser enthält, bringt, so sinken sie im Wasser unter und schwimmen auf dem Chloroform. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 1,6°. Die Analyse ergab die Formel $CHCl_3.18H_2O$.

Die Vff. haben die Bildungswärme dieses Körpers bestimmt, welche gleich der Schmelzungswärme ist, da die Elemente der Verbindung sich im Augenblicke des Schmelzens trennen. Für die Gewichtseinheit ergiebt sich 52,8 cal., was für 1 Mol. $CHCl_3.18H_2O$ 22,9 cal. giebt. Geht man von flüssigem Chloroform und flüssigem Wasser aus, so ist die Verbindung beider exothermisch, da sie 22,9 cal. entwickelt. Wenn man mit x die Erstarrungswärme des Chloroforms bezeichnet, so ist die Bildungswärme des Hydrates aus festen Elementen:

$$22{,}9 - (25{,}9 + x) = -(3 + x)$$

eine negative Gröfse. Die Verbindung aus festen Elementen ist demnach endothermisch, woraus sich erklärt, weshalb sich bei Temperaturen unter Null leichter Eis als Chloroformhydrat bildet. (C. r. **100**. 27—30. [5*.] Januar.)

G. H. Bailey, *Über einige Vanadate der Amine.* (Journ. Chem. Soc. **45**. 690—96. Dez. 1884; C.-Bl. 1884. 969.)

F. R. Japp und **S. C. Hooker**, *Über die Einwirkung von Aldehyden und Ammoniak auf Benzil.* (Journ. Chem. Soc. **45**. 672—86. Dez. 1884; C.-Bl. 1884. 974.)

Ernst von Meyer, *Wirkungsweise von Chlorkohlensäureäther auf stickstoffhaltige organische Verbindungen.* Kyanäthin und Chlorkohlensäureäther. Einwirkung von Ammoniak und von Anilin auf Carboxäthylkyanäthin; Carbanilidokyanäthin. Oxybase (aus Kyanäthin) $C_9H_{13}N_3(OH)$ und Chlorkohlensäureäther. Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf einige Amide. (Journ. pr. Chem. **36**. 115—24; Anfang November [Okt.] 1884. Leipzig.)

Karl Riefs, *Über einige Abkömmlinge des Kyanäthins.* I. Einwirkung von Brom auf Kyanäthin: Monobromkyanäthin $C_9H_{14}BrN_3$, Salze desselben. Aus dem Monobromkyanäthin hervorgehende Basen. Einwirkung von Natriumäthylat auf Monobromkyanäthin. Äthoxylkyanäthin $C_9H_{14}(C_2H_5O)N_3$. Einwirkung von salpetriger Säure auf Äthoxylkyanäthinäthoxyloxybase $C_9H_{12}(C_2H_5O)N_3(OH)$. Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Äthoxylkyanäthin. Einwirkung von Natriummethylat auf Monobromkyanäthin. Methoxylkyanäthin $C_9H_{14}(CH_3O)N_3 + 1$ Aq. Einwirkung von salpetriger Säure auf Methoxylkyanäthin. Methoxyloxybase $C_9H_{12}(CH_3O)N_3(OH)$. Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Monobromkyanäthin. Monobromoxybase $C_9H_{13}BrN_2(OH)$. Einwirkung von Anilin auf Monobromkyanäthin. Anilidkyanäthin $C_9H_{14}(C_6H_5NH)N_3$. Tribromkyanäthin $C_9H_{12}Br_3N_3$. Tribromoxybase $C_9H_{10}Br_3N_2(OH)$.

II. Einwirkung von Chlor auf Kyanäthin. Trichlorkyanäthin, $C_9H_{13}Cl_3N_3$. Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf die Trichloroxybase. Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf dieselbe.

III. Einwirkung von Jod auf Kyanäthin. Monojodkyanäthin $C_9H_{14}JN_3$. Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Monojodkyanäthin. Monojodoxybase $C_9H_{13}JN_2(NH)$. Einwirkung von verdünnter Salpetersäure und von Salzsäure auf Monojodkyanäthin. Oxybase $C_9H_{13}N_2(OH)$. (Journ. pr. Chem. **30**. 145—71. Anf. Nov. [Mai] 1884. Leipzig.)

Arthur Michael und **Georg M. Palmer**, *Über die Umwandlung von organischen Isocyanaten in Senföle.* Vff. haben gleiche Teile von Phenylisocyanat und feingepulvertem Phosphorpentasulfid im Ölbade auf 160° erhitzt und dabei Phenylsenföl erhalten. Beim Erhitzen von Phenylurethan mit Phosphorpentasulfid bildete sich ebenfalls Phenylsenföl. (Amer. Chem. Journ. **6**. 257—60. 11. Okt. Tufts College Mass.)

J. Klein, *Über neue Bildungsweisen des Tetraphenyläthans und seine Konstitution.* Das Tetraphenyläthan läfst sich mittels der Chloraluminiumreaktion darstellen aus Benzol und Stilbenbromid, resp. Tolandibromid oder β-Bromstyroldibromid. Der Schwefelkohlenstoff leistet als Verdünnungsmittel bei der Chloraluminiumreaktion häufig vorzügliche Dienste. Sowohl der Bernsteinsäure- wie der Salzäther des Benzhydrols liefern bei der trocknen Destillation Tetraphenyläthan, oder mit anderen Worten: sowohl der LINNEMANN'sche Kohlenwasserstoff wie der Kohlenwasserstoff von ENGLER und RETHGE ist kein Tetraphenyläthylen. Die bis jetzt bekannten Tetraphenyläthane sind unter sich identisch. Auf Grund der Oxydationserscheinungen und auf Grund der Bildung des Tetraphenyläthans aus Tetraphenyläthylen kommt dem Tetraphenyläthan symmetrische Struktur zu. Das Phenyläthylenchlorid liefert beim Behandeln mit Benzol und Chloraluminium Dibenzyl. Phenyläthylenchlorid und Styroldibromid lassen sich im Vakuum unzersetzt destillieren. Styroldibromid liefert beim Behandeln mit Benzol und Chloraluminium Dibenzyl. (Ztschr. f. Naturw. **57**. 375—430.)

Robert Otto und **Hermann Damköhler**, *Zur Kenntnis der Disulfone. Über Äthylendiphenylsulfon.* Darstellung und Eigenschaften desselben. Verhalten gegen nascierenden Wasserstoff in saurer und alkalischer Lösung. Einwirkung von Chlor und Phosphorpentachlorid auf Äthylendiphenylsulfon. Verhalten desselben gegen Kalilauge: Phenylsulfonäthylalkohol, Synthese desselben. Essigsaures und benzoesaures Phenylsulfonäthyl. Phenylsulfonäthyläther-schwefelsäure. Einwirkung von nascierendem Wasserstoff in saurer und alkalischer Lösung auf Phenylsulfonäthylalkohol. Phenylsulfonäthylchlorid. Diphenylsulfonäthyläther. Polymerer (?) Phenylsulfonäthyläther. Salzsaures Diphenylsulfonäthylamin. Platin- und Goldsalz desselben. Salpetersaures Diphenylsulfonäthylamin. Verhalten des Äthylenphenylsulfons gegen Äthylamin: Phenylsulfonäthyläthylamin. Phenylsulfonessigsäure. Phenylsulfonessigsäureäthyläther. Verhalten des Äthylendiphenylsulfons gegen Kaliumsulfhydrat. Diphenylsulfonäthylsulfid. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Äthylendiphenylsulfon.

II. *Äthylendiparatolylsulfon.* Darstellung und Eigenschaften. Verhalten gegen nascierenden Wasserstoff und gegen Kalilauge. p-Tolylsulfonäthylalkohol, p-Tolylsulfonäthylchlorid, p-Tolylsulfonäthyljodid, benzoesaures p-Tolylsulfonäthyl, Diparatolylsulfonäthylsulfid. Einwirkung von konzentrierter Kalilauge auf Äthylendiparatolylsulfon. Verhalten des Äthylendiparatolylsulfons gegen wässeriges Ammoniak. Diparatolylsulfonäthylamin. Verhalten des Äthylendiparatolylsulfons gegen Cyankalium.

Die Hauptergebnisse dieser Untersuchungen werden von Vff. folgendermafsen zusammengefafst:

1. Äthylendiphenylsulfon entsteht leicht und glatt nach der von R. Otto gefundenen allgemeinen Methode der Darstellung von Sulfonen aus sulfinsauren Salzen und den Halogenverbindungen von Alkoholradikalen, durch Erhitzen von Äthylenbromid und benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol.

2. In alkalischer, nicht jedoch in saurer Flüssigkeit wird Äthylendiphenylsulfon durch Wasserstoff in statu nascendi in Äthylalkohol und Benzolsulfinsäure, resp. Benzolsulfhydrat übergeführt.

3. Brom wirkt selbst nicht unter Druck auf in Wasser befindliches oder in Benzol gelöstes Äthylendiphenylsulfon ein. Chlor verwandelt es dagegen schon im zerstreuten Tageslichte unter partieller Abspaltung seines Schwefels als Sulfurylchlorid und Bildung von Salzsäure in Äthylenchlorid, Benzolsulfonchlorid und gechlorte Benzole; im direkten Sonnenlichte wird durch Einwirkung des Chlors aller Schwefel des Sulfons unter gleichzeitiger Bildung gechlorter Benzole als Sulfurylchlorid eliminiert. Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid bleibt ein Teil des Sulfons unverändert, der Rest desselben erleidet tief eingreifende Zersetzung.

4. Durch Einwirkung verdünnter Kalilauge tritt aus dem Äthylendiphenylsulfon das eine der beiden Phenylsulfonradikale als sulfinsaures Salz aus und, indem Hydroxyl substituiert wird, entsteht eine Verbindung, die als Phenylsulfonäthylalkohol (Oxyäthylphenylsulfon, Äthylenmonophenylsulfonhydrin angesehen werden kann. Dieser Alkohol, der sich auch synthetisch aus Äthylenchlorhydrin und benzolsulfinsaurem Natrium erzeugen läfst, besitzt alle spezifischen Eigenschaften eines einsäurigen Alkohols; er wird durch Einwirkung von Säurechloriden in zusammengesetzte Äther übergeführt, giebt mit Schwefelsäure die einbasische Phenylsulfonäthylätherschwefelsäure, mit Natrium ein zur Darstellnng von Alkoholäther verwendbares Alkoholat und läfst sich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid wie auch durch Einwirkung von Salzsäure in ein Alkoholchlorid verwandeln, welches die Möglichkeit zur Erzeugung von Alkoholäthern und von Disulfonen, auch solcher mit verschiedenen Sulfonsäureradikalen, an die Hand giebt. Durch Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser läfst sich aus dem Phenylsulfonäthylchlorid der Alkohol regenerieren und dieser durch nascierenden Wasserstoff in alkalischer Flüssigkeit zu Äthylalkohol, Benzolsulfinsäuresalz, resp. Thiophenol reduzieren.

Phosphortrichlorid erzeugt aus dem Phenylsulfonäthylalkohol das entsprechende Oxyd, den Diphenylsulfonäthyläther. Diese Verbindung entsteht auch aus dem Phenylsulfonäthylalkohol durch Einwirkung von Schwefelsäure, neben Äthylphenylsulfonätherschwefelsäure, sowie durch Einwirkung von trocknem Silberoxyd auf das Alkoholchlorid. Konzentrierte wässerige Kalilauge erzeugt aus dem Äthylendiphenylsulfon neben reichlichen Mengen harziger Substanzen eine mit dem Äther gleich zusammengesetzte, wahrscheinlich polymere Verbindung, die sich aufser ihrem höheren Schmelzpunkte namentlich dadurch von jenem unterscheidet, dafs sie bei Behandlung mit Ammoniak keine Aminbasen bildet.

5. Wässeriges Ammoniak führt das Äthylendiphenylsulfon in benzolsulfinsaures Ammon und eine sekundäre Aminbase von nicht sehr ausgeprägtem, basischem Charakter über, welche man als Diäthylamin, worin beide Äthylradikale durch ebenso viele monophenylsulfonierte Äthyle ersetzt sind, betrachten und demnach kurz als Diphenylsulfonäthylamin bezeichnen kann. Dieselbe Base entsteht auch aus dem Phenylsulfonäthylchlorid, sowie aus dem entsprechenden Alkohol und dessen normalem Oxyde, dem Phenylsulfonäthyläther, durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak, wahrscheinlich neben der primären Base, dem Phenylsulfonäthylamin. Durch Erhitzen mit Jodmethyl wird die Imidbase in das jodwasserstoffsaure Salz einer Nitrilbase: Diphenylsulfonäthylmonomethylamin, keineswegs aber in das Jodid einer Ammoniumbase verwandelt.

6. Äthylamin führt das Äthylendiphenylsulfon abweichend von dem Ammoniak in eine Imidbase: Phenylsulfonäthylamin und nicht in Diphenylsulfonäthylmonoäthylamin über; gleichzeitig entsteht benzolsulfinsaures Äthylamin.

7. Chromsäure erzeugt aus dem Phenylsulfonäthylalkohole Phenylsulfonessigsäure, identisch mit der Säure, welche zuerst von Claesson durch Oxydation von Phenylthioglykolsäure und später von Gabriel durch Wechselwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium und chloressigsaurem Natrium erhalten wurde. Natriumamalgam reduziert die Säure zu Essigsäure und Benzolsulfinsäure, resp. Thiophenol.

8. Kaliumsulfhydrat erzeugt aus dem Äthylendiphenylsulfon schwefelhaltige Verbindungen von unbekannter Zusammensetzung; durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat entsteht aus dem Phenylsulfonäthylchlorid unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff der dem Phenylsulfonäthyläther entsprechende Thioäther.

9. Durch Cyankalium wird das Sulfon in Wasser so zerlegt, dafs seine beiden Phenylsulfonradikale als sulfinsaures Salz sich abspalten, der Rest des Sulfons: $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$ zunächst in Äthylencyanid und schliefslich in Bernsteinsäure übergeführt wird.

10. Kaliumpermanganat oxydiert das Sulfon zu benzolsulfonsaurem Salze, gleichzeitig aber werden Carbonat, Oxalat und Sulfat gebildet.

11. Schwefelsäureoxychlorid erzeugt aus dem Äthylendiphenylsulfon Sulfonsäuren.

12. Das Äthylendiparatolylsulfon, welches sich ähnlich dem Äthylendiphenylsulfon bildet, ist nach den vorliegenden Erfahrungen das vollkommene Analogon dieser Verbindungen. (Journ. pr. Chem. **30**. 171—208 und 321—37 Nov. 1884 und Januar 1885. Braunschweig.)

Arthur Michael und **Georg M. Palmer**, *Über die Einwirkung von phenylsulfinsaurem Natrium auf Methylenjodid.* Beim Digerieren von 2 Mol. Phenylsulfinsäure und alkoholischer Natronlauge mit 1 Mol. Methylenjodid oder auch gleicher Moleküle auf 120° entstand die Verbindung $C_6H_5SO_2CH_2J$, das *Methylenjodphenylsulfon*, welches bei 64,5° schmilzt. Das *Methylphenylsulfon*, $C_6H_5SO_2.CH_3$ (Schmelzp. 88°), bildete sich beim Erhitzen von phenylsulfonsaurem Natrium entweder mit Methylenjodid auf höhere Temperaturen, oder mit dem Methylenjodphenylsulfon. Beim Behandeln des Methylenjodphenylsulfons mit Alkoholaten bei niedriger Temperatur entstand stets das Methylphenylsulfon. (Amer. Chem. Journ. **6**. 253—57. 11. Okt. Tuft's College Mass.)

J. Berlinerblau, *Über die Einwirkung von Chlorcyan auf o- und p-Amidophenetol.* o-Äthoxyphenylcyanamid; p-Äthoxyphenylcyanamid; p-Äthoxyphenylharnstoff; o-Äthoxyphenylthioharnstoff; p-Äthoxyphenylthioharnstoff. Metallverbindungen der Phenetolcyanamide. (Journ. pr. Chem. **30**. 97—115. Anf. Nov. [Sept.] 1884. Dresden, Polytechnikum.)

H. Kolbe, *Einfache und ergiebige Methode der Darstellung von Anthranilsäure.* Durch Erhitzen mit starker wässeriger Salzsäure auf dem Wasserbade erfährt diese Isatosäure (**84**. 774) unter starkem Schäumen, Zersetzung in Kohlensäure und Anthranilsäure, welche nach dem Eindampfen zur Trockne in chemischer Verbindung mit Salzsäure als weifse Krystallmasse hinterbleibt. Durch Umkrystallisiren aus wenig heifsem Wasser gewinnt man diese Chlorwasserstoffanthranilsäure in grofsen farblosen Krystallen. Der Prozefs ist durch folgende Gleichung leicht zu interpretieren:

$$C_6\begin{Bmatrix}H_4\\N\end{Bmatrix}CO.COOH + HCl + H_2O = C_6\begin{Bmatrix}H_4\\H_2N\end{Bmatrix}COOH.HCl + CO_2.$$

Stickstoffbenzoylcarbonsäure (Isatosäure). — Anthranilsäure

Die wässerige Lösung derselben, mit Ammoniak gefällt, dann mit Essigsäure versetzt, liefert einen reichlichen Niederschlag von Anthranilsäure, welche nach Umkrystallisieren aus heifsem Wasser mit Tierkohle chemisch rein ist. Was bei jener Behandlung mit Ammoniak und Essigsäure in Lösung bleibt, kann noch durch Fällen mit essigsaurem Kupfer, Zersetzen des blauen Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrates krystallisiert erhalten werden. Die Ausbeute an Anthranilsäure kommt der berechneten nahe. (Journ. pr. Chem. **30**. 124—25. Anf. Nov. [Sept.] 1884. Leipzig.)

A. Pinner, *Über die Zersetzung des Benzonitrils mittels rauchender Schwefelsäure.* (Journ. pr. Chem. **30**. 125—27. Anf. Nov. [Sept.] 1884. Berlin.)

Eilhard Wiedemann, *Beobachtungen über Colloide.* Bei der Wasseraufnahme durch Colloide tritt zunächst eine Wärmeentwicklung, eine Art Hydratationswärme auf, der dann eine negative Lösungswärme folgt. Besonders deutlich zeigte sich dies bei der Gelatine. Die von fester Gelatine aufgenommene Wassermenge, das Quellungswasser, steigt ziemlich schnell mit der Temperatur; sie beträgt bei 1° 2,43 g, 9° 3,48 g, 20° 6,88 g, 30,2° 9,48 g. Das Schmelzen wasserhaltiger Gelatine fand bei 33° C. statt. Versuche mit amorphem Gerstenzucker und krystallinischem Rohrzucker, amorpher und krystallinischer Weinsäure gaben für die amorphen Modifikationen positive, für die krystallinischen negative Wärmelösungen. Die Koagulation von Eiweifs und Kieselsäure ist von beträchtlichen Wärmeentwicklungen begleitet.

Bei Untersuchungen über die elastischen Dehnungen von wasserhaltigen Gelatinstäben ergab sich, dafs die Ausdehnung ohne Voluminderungen vor sich geht. Bei unendlich kleinen Dehnungen wäre demnach das Verhältnis von Querkontraktion zur Längsdehnung 0,5.

Eine sehr sonderbare Erscheinung trat ein, wenn man durch eine eben geschmolzene Gelatinewassermischung eine kleine Schrotkugel fallen und dann dieser andere folgen liefs. Die späteren Kugeln bewegten sich fast stets in denselben Bahnen wie die ersten. Es

müssen also durch diese Molekülgruppen des Colloids zerrissen werden, die sich nicht wieder sogleich an einander schliefsen. (Verh. d. phys. Ges. zu Berlin 1884. 44; Naturf. **17**. 36.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Eduard Zillner, *Studien über Verwesungsvorgänge. I. Zur Kenntnis des Leichenwachses.* (EULENBERG's Viertelj. Schr. f. ger. Med. und öffentl. Sanitätswesen N. F. **52**. 1—31. Wien.)

E. Duclaux, *Über die Keimung in einem an organischen Substanzen reichen, aber von niederen Organismen freien Boden.* Die Zerstörung der organischen Substanz des Bodens durch Mikroben und die Entstehung einer neuen Vegetation auf dem Boden sind zwei Erscheinungen, die sich stetig begleiten. Stehen beide zu einander in einer notwendigen Relation? Man weifs bereits durch PASTEUR, dafs die mikroskopischen Wesen nur auf Kosten komplexer organischer Substanzen leben können, welche durch chlorophyllhaltige Pflanzen erzeugt wurden. Kann nun die Pflanze ihrerseits bei Abwesenheit solcher mikroskopischer Wesen existieren, d. h. kann sie von organischen Substanzen, welche durch die vorhergehende Vegetation erzeugt waren, ohne Mitwirkung der niederen Organismen leben? Es ist jedenfalls eine interessante Frage, welche die Lösung mehrerer Präliminarfragen voraussetzt, nämlich: Kann ein Samenkorn, welches in einem an organischen Substanzen reichen, aber zuvor sterilisierten Boden geflanzt ist, die Düngesubstanz verwerten? Wenn dieser Dünger zuvor eine ähnliche Umwandlung erleiden mufs, wie bei den höheren Tieren die Nahrungsmittel durch die Verdauungssäfte, kann dann die junge Pflanze in dem Boden, in welchem sie wächst, in ähnlicher Weise Fermente aussondern, welche die im Umkreis ihrer Wurzeln vorhandenen organischen Substanzen absorbierbar machen, oder mufs sie vielmehr erwarten, dafs die Mikroben, welche sehr thätige Erzeuger von Fermenten sind, diese Rolle übernehmen?

Unter den Substanzen, welche bei Versuchen zur Erörterung dieser Fragen den Pflanzen darzubieten wären, hat der Verfasser zunächst an die Milch gedacht, welche zu gleicher Zeit in einer leicht assimilierbaren Form einen Kohlenwasserstoff, nämlich Milchzucker und eine stickstoffhaltige Substanz, das Caseïn enthält. Letzteres wird für höhere und niedere Wesen nur durch die gleichzeitige oder aufeinander folgende Wirkung zweier Fermente, des Lab und der Casease absorbierbar. Wie wird sich die Pflanze bei Gegenwart von Milch verhalten?

Vf. hat bis jetzt zu seinen Versuchen nur Erbsen und Bohnen verwendet, also eine Pflanze, welche ihre Cotyledonen oberhalb der Erde, und eine, welche sie im Boden hat. Die Cotyledonen werden allgemein als die sehr aktiven Erzeuger von Fermenten innerhalb der keimenden Pflanze angesehen, und es war deshalb von Interesse, sie soviel wie möglich in Berührung mit der organischen Substanz zu lassen, deren Nährfähigkeit man prüfen wollte. Der Vf. hat deshalb in einem sterilisierten und mit Milch befeuchteten Boden Bohnen und Erbsen gesteckt, und zwar unter den nötigen Vorsichtsmafsregeln, um alle Keime niederer Organismen abzuhalten. In einer ausführlicheren Arbeit wird er das Verfahren ganz genau beschreiben. An diesem Orte beschränkt er sich, das Resultat mitzuteilen. Dies besteht darin, dafs nach ein und selbst nach zwei Monate langer Keimung die Milch unverändert geblieben ist. Sie war noch nicht koagliert, und das Caseïn noch durch Säure fällbar. In bezug auf die frühere Arbeit des Vf. kann man schliefsen, dafs die Erbsen und Bohnen weder ein dem Lab, noch der Casease ähnliches Ferment ausscheiden, und wenigstens während der Periode des Wachstums, welches sie in den verhältnismäfsig beschränkten Versuchsgefäfsen durchmachen konnten, unfähig sind, auf Kosten der Milch zu leben. Versuche mit Kandiszucker und Stärkekleister ergaben. dasselbe Resultat. Jener wurde durch die Pflanzen nicht invertiert, und auch letzterer blieb unverändert. Die Pflanzen secernieren daher weder Sucrase noch Amylase. Der Versuch mit Stärke erscheint insofern paradox, als man annimmt, dafs die Pflanzen beim Keimen die als Reservestoff in den Cotyledonen vorhandene Stärke brauchen. Allein dies geschieht unter Mitwirkung eines im Innern der Gewebe sich entwickelnden Fermentes; dies aber ist etwas ganz anderes als die Ausscheidung eines Fermentes in dem Boden, welches unter den Versuchsbedingungen allein hätte wirksam sein können.

Nach dem Mitgeteilten kann es durchaus nicht überraschen, dafs die in so präpariertem Boden gekeimten Pflanzen ebenso dünn und dürftig blieben, wie in reinem Wasser keimende. Ihr Gewicht in trocknem Zustand war stets geringer, als das Gewicht des Samens, und zwar um so geringer, je länger sie am Leben erhalten wurden. (C. r. **100**. 66—68. [5.*] Jan.)

Pasteur macht dazu folgende Bemerkungen. Es wäre von Interesse, Versuche über die Ernährung junger Tiere, Kaninchen, Meerschweinchen, Hunde, Hühner, von der Geburt

an mit *reinen* Nährsubstanzen anzustellen. Mit letzterem Ausdrucke will er Nahrungsstoffe bezeichnen, welche auf künstlichem Wege vollständig von Mikroben befreit worden sind. Er hegt die Meinung, dafs unter solchen Umständen die Ernährung unmöglich sein würde. Im Laufe solcher Versuche könnte man dann vielleicht ein systematisches Studium der Verdauung unternehmen, indem man den reinen Nährstoffen einzelne Mikroben oder ein Gemenge solcher hinzufügt. Das Hühnerei würde sich ohne Schwierigkeit für solche Versuche eignen. Nachdem es in dem Moment, wo das Huhn auskriechen will, äufserlich von allem Staub befreit ist, müfste man es in einen von Mikroben völlig befreiten Raum bringen und in diesen nur völlig gereinigte frische Luft hinzutreten lassen, sowie ebenfalls von Keimen befreite Nahrungsstoffe (Wasser, Milch, Körner) hineinbringen. Mag das Resultat positiv oder negativ ausfallen, es wird in jedem Fall von Interesse sein. (C. r. **100**. 66—68. [5.*] Jan.)

A. Girard, *Über die chemische Zusammensetzung und den Nahrungswert verschiedener Teile des Getreidekornes.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **3**. 289—355. Nov. 1884; C.-Bl. 1884. 710.)

O. Kellner, *Über die Verluste der Futtermittel infolge der Aufbewahrung in Mieten.* (Journ. Chem. Soc. **45**. 612—14. Okt. 1884; C.-Bl. 1884. 222.)

Axel Jäderholm, *Studien über Methämoglobin* (vergl. HOPPE-SEYLER **82**. 244.) (Ztschr. f. Biol. **20**. 419—48. Stockholm.)

Merz, *Die Milchzuckerentwicklung und gegenwärtiger Stand seiner Industrie in der Schweiz.* (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. **23**. 25—27. Schopfheim (Schweiz.)

N. Gerber, *Untauglichkeit des Cremometers.* Jeder Cremometer, mag er beschaffen sein, wie er will, mufs und kann nur falsche Resultate geben; denn: 1. Rahmt die Milch unter gleichen Bedingungen nicht immer gleich auf. 2. Ein Zusatz von Wasser zur Milch spricht meistens zu gunsten eines höheren Fettgehaltes (höhere Rahmschicht). Je konsistenter eine Milch ist, desto weniger leicht rahmt sie auf. 3. Man erhält sehr verschiedene Aufrahmungen, je nach den Temperatureinflüssen und der Form der Gefäfse. Auch erhält man in der Kälte mehr Rahm als in der Wärme. 4. Die Milch gerinnt oft, bevor eine komplette Aufrahmung stattfinden konnte. 5. Ist die Art und Weise des Transportes der Milch von grofsem Einflusse auf den Aufrahmungsprozefs; ebenso, ob die Milch sofort nach dem Melken oder erst nach längerem Transporte zum Aufrahmen hingestellt wird. 6. Ungleichmäfsiger Fettgehalt des gebildeten Rahmes unter gleichen Bedingungen. Bald ist er dick, bald dünn, bald scheidet er sich beinahe vollständig ab, bald wieder weniger. 7. Je nach der Probeentnahme wird das Resultat ein variables sein. 8. Sodann ebenfalls je nach der Anzahl und der Gröfse der gröfseren Fettkügelchen. 9. Wird eine alkalisch reagierende Milch mehr Rahm ausscheiden, als eine saure. 10. Je nach dem Einflusse der Temperatur auf die vorderen oder hinteren Milchschichten des Cremometers kommt es vor, dafs die eine oder andere höher steigt und somit leicht zu irrtümlichen Ablesungen führt. Nach Privatmitteilungen von Prof. FESER an den Vf. kommen derartige Fälle gar nicht so selten vor.

Aus diesen Gründen ist es Pflicht und Schuldigkeit der den Milchhandel kontrollierenden Behörden, das Cremometer zu verbieten und dafür zu sorgen, dafs nur anerkannt richtige Anleitungen als Richtschnur für die Milchkontrolle zur Geltung gelangen. (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. **23**. 17—18. Thun.)

P. Vieth, *Mitteilungen aus dem Laboratorium der „Aylesbury-Dairy-Company" in London.* Der Bericht betrifft die während des Jahres 1884 ausgeübte Kontrolle über Milch und Milchprodukte. Für die gewöhnliche Milchkontrolle war in früheren Jahren und bis zum Juli des vorigen Jahres das Fett stets mit Hilfe des Laktobutyrometers bestimmt worden, welches Instrument bei einem Fettgehalte von 3,5 p. c. und darunter sehr zufriedenstellende Resultate giebt. In allen besonderen Proben wurde das Fett im SOXHLET'schen Extraktionsapparate ausgezogen. Nachdem durch ausgedehnte Beobachtungen die Zulässigkeit der Formel von FLEISCHMANN und MORGEN zur Berechnung des Fettgehaltes der Milch aus spez. Gewichte und Trockensubstanzgehalte für die Arbeitsmethode des Vf's. nachgewiesen war, wurde später der Fettgehalt nach dieser Formel berechnet.

Im Durchschnitte (14,235 Analysen) betrug das spez. Gewicht 1,0323, die Trockensubstanz 12,96 p. c. und der Fettgehalt 3,74. Es schwankte (in Monatsmitteln) das spez. Gewicht von 1,0318 (August) bis 1,0326 (Dez.), die Trockensubstanz von 12,50 (Juni) bis 13,65 (November) und der Fettgehalt von 3,31 (Juni) bis 4,36 p. c. (Nov.)

600 Rahmproben lieferten im Mittel 42,1 p. c. Trockensubstanz und 35,3 p. c. Fett; die Monatsmittel liegen zwischen 39,6 (Januar) und 45,4 (Juli) Trockensubstanz und 32,6 (Januar) bis 39,0 (Juli) Fettgehalt in Prozenten.

Die Zusammensetzung von 15 Proben Butter schwankte in folgenden Grenzen:

84,1—87,6	p. c.	Fett
9,6—14,2	„	Wasser
0,6— 1,5	„	Proteïn etc.
0,2— 1,7	„	Asche.

Die Menge der im Fette vorhandenen unlöslichen Fettsäuren war 86,5—88,4 p. c. Eine des Vergleiches wegen analysierte Probe von Oleomargarinbutter enthielt 85,8 p. c. Fett, 10,0 p. c. Fett, 3,1 p. c. Proteïn etc. und 1,1 p. c. Asche. Das Fett enthielt 95,4 p. c. unlösliche Fettsäuren. (Milchztg. **14**. 84—86. Januar. London.)

Ch. Ernst Schmitt, *Studien über die Zusammensetzung von Kuh-, Ziegen- und Schafbutter.* Vf. fand:

	Kuhbutter	Ziegenbutter	Schafbutter
Schmelzpunkt (nach RÜDORF bestimmt)	+ 36,5° C.	+ 33,5° C.	+ 37,5° C.
Fett	86,25 p. c.	75 p. c.	
Wasser	9,80 „	22,40 p. c.	
Caseïn	2,23 „	1,75 „	
Asche	0,10 „	0,18 „	
Nicht bestimmte Stoffe	1,63 „	0,67 „	
Unlösliche Fettsäuren (nach HEHNER)	88,57-89,15 „	84,40 „	85,25° C.
Schmelzpunkt derselben	+39,8°-40° C.	+ 38,8° C.	+ 40,5° C.
Lösl. u. flüssige Fettsäuren (n. LECHARTIER)	4,45 p. c.	4,50 „	4,57 p. c.
Zusammensetzung des Fettes:			
Butyrin	5 „	5,50 „	6 „
Oleïn	60 „	64 „	58 „
Margarin	35 „	30,5 „	36 „

(Journ. de Pharm. d'Alsace-Lorraine; D. Amer.-Apoth. Ztg. **5**. 630—31.)

W. Camerer, *Der Stoffwechsel von fünf Kindern im Alter von 5—15 Jahren.* (Ztschr. f. Biol. **20**. 566—83. Urach.)

Wesley Mills, *Über die Ausscheidung der Oxalsäure durch den Harn.* Verf. wies nach, daſs der nach der SCHULTZEN'schen Methode erhaltene Niederschlag von oxalsaurem Kalk beim Menschenharn bei richtigem und sorgfältigem Arbeiten vollständig rein ist und beim Glühen nichts anderes, wie Ätzkalk hinterläſst, und daſs die NEUBAUER'sche Methode niedrigere Resultate liefert, als die SCHULTZEN'sche. Da, wie oben erwähnt, bei letzterem Verfahren reiner oxalsaurer Kalk erhalten wurde, so folgt daraus, daſs die höheren SCHULTZEN'schen Werte die richtigeren sind. Beim Hundeharn macht die relativ viel gröſsere Menge der Phosphate und Sulfate in diesem die Reindarstellung des Calciumoxalates nach der SCHULTZEN'schen Methode viel schwieriger.

Fütterungsversuche über die Ausscheidung der Oxalsäure ergaben 1. daſs der Harn des Hundes bei jeder der gewählten Fütterungsarten Oxalsäure enthielt. 2. Die Quantität der täglich ausgeschiedenen Oxalsäure war sehr gering; sie wechselte bei dem Hunde von 31—33 kg Körpergewicht von 1,6 mg im Minimum bis 20,8 mg im Maximum. Auf 100 kg Körpergewicht bezogen, giebt dies etwa zwischen 5—60 mg pro Tag. 3. Bei ausschlieſslicher Fleischnahrung wurde die gröſste Quantität Oxalsäure ausgeschieden. (VIRCHOW's Arch. f. pathol. Anat. u. Physiol. etc. **99**. 305—13; Chem. Labor. des patholog. Inst. Berlin.)

Wolpert, *Die Prüfung und Verbesserung der Luft in Wohnungen und Versammlungsräumen in bezug auf Temperatur, relative Feuchtigkeit und Reinheit.* (Vortrag, geh. auf der 4. Generalversammlung deutsch. Architekten- und Ing.-Vereine. Stuttgart, Aug. 1884; Centralbl. f. allgem. Gesundheitspfl. **4**. 4—24.)

Albèric Baelde, *Praktische Methode zur Feststellung des Zuckergehaltes der Sirupe.* Diese Methode beruht auf der Anwendung einer kleinen einfachen Formel, welche erlaubt, die dem Sirup fehlende Wassermenge auszurechnen. Man bestimmt zunächst mit der Zuckerwage den Gehalt des Sirups nach Graden B. und berechnet dann nach der Formel $E = 0{,}03\,S \times D$ die Menge des Wassers, welche man noch hinzusetzen muſs. Diese Menge bezeichnet E, D bedeutet die Differenz zwischen dem gefundenen und dem zu gewinnenden Gehalte, S ist gleich dem Gewichte des Sirups, das man erhalten will;

0,03 endlich bedeutet diejenige Wassermenge, welche hinzugesetzt werden mufs, um einen Teil des Sirups 1° B. niedriger zu stellen. Diese Gröfse ist natürlich konstant. Will man also z. B. 25 kg eines Sirups von 37° B. auf 35° bringen, so lautet die Formel:

$$25 \times 0{,}03 \times 2 = E = 1{,}50.$$

Es müssen dem Sirup also noch 1 kg 500 g Wasser hinzugesetzt werden. Auf grund der obigen Formel hat Vf. einen Apparat konstruiert, welcher erlaubt, sowohl die Grade B., als auch das Gewicht in Grammen abzulesen, das man auf 1 kg des Sirups hinzusetzen mufs, um diesen auf 35° B. zu stellen. Je ein Grad über 35 entspricht stets 30 g Wasser auf 1 kg Sirup, so dafs bei 3° mehr $3 \times 30 = 90$ g hinzugesetzt werden. Man multipliziert das abgelesene Grammgewicht einfach mit dem Gesamtgewichte des Sirups in Kilogrammen und erhält so das Gesamtgewicht des fehlenden Wassers. (Journ. de Pharm. et de Chim.; Pharm. Centralh. **26**. 26—27.)

John C. Tresh, *Bestandteile von Hedychium spicatum.* Die Wurzel dieser zur Ordnung Scitamineae gehörenden Pflanze lieferte bei der Untersuchung folgende Bestandteile: Löslich in Petroleumäther: Äthylmethylparacumarat, festes Öl und Geruchskörper 5,9 p. c.; löslich in Alkohol: eine durch Tannin fällbare Substanz und Harzsäure 7 p. c.; löslich in Wasser: Glykoside 1 p. c., Schleim 2,8, Albuminoide, organische Säuren etc. 1,9, Stärke 52,3, Feuchtigkeit 13,6, Asche 4,6, Cellulose 15,2 p. c. (Deutsch-Amer. Apoth.-Ztg. **5**. 560—61.)

W. Kochs, *Über Fleischpeptone.* Das unter dem Namen *„Kemmerich's Fleischpepton"* in den Handel gebrachte Präparat wurde allgemein in Anbetrasht seines hohen Gehaltes an Peptonen als empfehlenswert bezeichnet, wobei nicht angegeben ist, ob dieser Peptongehalt aus *Eiweifs*-Peptonen oder aus *Leim-Peptonen* besteht. Das einzige chemische Unterscheidungsmerkmal zwischen diesen beiden Peptonen liegt in dem verschiedenen Gehalte beider Substanzen an Schwefel, welcher bei Leimpeptonen zwischen 0,13—0,40 p. c., schwankt und bei Eiweifspeptonen mindestens 1,2 p. c., nach einigen Angaben noch mehr beträgt. *Fresenius* fand in dem KEMMERICH'schen Fleischpepton 0,2466% Schwefel. Die Analyse desselben ergab in diesem Präparate 34,17 p. c. Wasser, 7,75 p. c. Eiweifs, 35,03 p. c. Peptone, oder auf Trockensubstanz von 65,83 p. c. berechnet: 11,77 p. c. Eiweifs und 53,21 p. c. Peptone. *König* fand in der Trockensubstanz an Eiweifs 19,24 p. c. an Peptonen 39,16 p. c. Ein Durchschnitt dieser Zahlen würde an Einweifs ergeben 15,50 p. c., an Peptonen 46,18 p. c. Da nun Eiweifs mindestens 1,20 p. c. Schwefel enthält, mufste das KEMMERICH's Präparat infolge seines Eiweifsgehaltes von 15,50 p. c. einen Schwefelgehalt von 0,186 p. c. liefern. Die vom Verfasser ausgeführten drei Schwefelbestimmungen ergaben im Fleischpepton von KEMMERICH 0,2259 p. c. Wie aus einer Berechnung hervor geht, bestehen die Peptone darin hauptsächlich aus Leimpeptonen, u. zwar aus 10,93 p. c. Eiweifs = 89,07 p. c. Leimpeptonen. Das vom Vf. hergestellte Fleischpepton enthält im Mittel (von 3 Best.) 0,3853 p. c., woraus sich für die Peptone berechnen: 65,29 p. c. Eiweifspeptone und 34,71 p. c. Leimpeptone. (Pharm. Ztg. **30**. 34. Bonn.)

7. Analytische Chemie.

C. Scheibler, *Über eine Fehlerquelle meines Apparates zur Bestimmung der Kohlensäure im Saturationsgase.* (Erwiderungen auf die Abhandlung von *C. M. H. Zimmermann,* D. Zuckerind. 1884. 1407.) (SCHEIBLER's N. Z. **14**. 10—10.)

Charles W. Dabney jr. und **B. von Herff,** *Apparat zur Bestimmung von Stickstoff durch Kupferoxyd und Vergleich dieser Methode mit der von Ruffle.* Der benutzte Apparat besteht aus zwei Verbrennungsöfen; welche mit zwei SCHIFF'schen Stickstoffauffangevorrichtungen und mit einer Pumpe zum Evakuieren der Röhren verbunden sind. Verf. fand, dafs bei der Analyse von Dünger mit wenig Stickstoff die *Ruffle*'sche und die Kupferoxydmethode gleich gute Resultate liefern. Bei der letzteren erhält man ein wenig zu hohe, bei der ersteren ein wenig zu niedrige Resultate. (Amer. Chem. Journ. **6**. 234—41. Agrikultur. chem. Station Raleigh N. C.)

W. Bernhard, *Zur Bestimmung von Phosphorsäure neben Eisenoxyd in Eisenerzen,* (D. Amer. Apoth.-Ztg. **5**. 622—23.)

Th. Weigle, *Untersuchung von Bromkalium auf Chlorgehalt.* Verf. fand, dafs Bromkaliumproben, welche einige Zeit bis zur Rotglut erhitzt waren, um jede Spur Wasser zu vertreiben, bedeutend mehr Silberlösung brauchten, als wenn sie nur längere Zeit bei 100° getrocknet worden waren. Eine Prüfung dieser Erscheinung ergab das Vorhandensein von Kaliumchlorat in den betreffenden Bromkaliumproben, welches durch Erhitzen in Chlorid umgewandelt war und so durch Silberlösung fällbares Chlor gegeben hatte.

(Korrespondenzen d. freien Vereinigung bayer. Vertreter d. angew. Chem. 1884. Nr. 2. 12. Dezember 1884. Nürnberg.)

Schlagdenhauffen, *Über die maſsanalytische Bestimmung des Mangans.* Die erste Methode zur Bestimmung des Mangans rührt von LENSSEN her (**61.** 78); sie beruht auf der Eigenschaft des Manganosulfates, sich in einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium in Mangansuperoxyd zu verwandeln, während das Ferricyankalium zu Ferrocyankalium reduziert wird nach der Gleichung:

$$SO_4Me + (FeCy_6)_2K_6 + KHO = MnO_2 + 2(FeCy_6K_4) + K_2SO_4 + 2H_2O.$$

Der Zusatz einer titrierten Lösung von Kaliumpermanganat zu dem Reaktionsprodukt liefert die notwendigen Elemente, um die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Manganosalzes zu berechnen. Diese Methode ist in alle Werke über analytische Chemie übergegangen.

Einige Jahre später (**64.** 339) hat A. GUYARD eine Methode veröffentlicht, welche darin besteht, daſs man zu dem Manganosalz eine titrierte Lösung von Permanganat setzt und die Menge derselben bestimmt, welche nötig ist, um einen braunen Niederschlag von Mangandioxyd oder vielmehr von übermangansaurem Mangan zu erhalten.

Hierfür giebt GUYARD folgende Gleichung:

$$3MnSO_4 + Mn_2O_8K_2 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4.$$

Nach MORAWSKI und STINGL (**78.** 738) würde der braune Niederschlag aus einem Manganhydrat bestehen:

$$6Mn_2K_2O_8 + 18MnCl_2 + 32H_2O = 12KCl + 24HCl + 10Mn_3H_4O_8.$$

RÖSSLER (**79.** 427), gestützt auf eine alte Reaktion von WÖHLER, welche ROSE genauer studiert hat, setzt dem Manganosalz Silbernitrat hinzu in einer Menge von ungefähr 10 g auf 1 l Flüssigkeit und erhitzt im Wasserbade; dann versetzt er die Lösung mit Natriumcarbonat und 10 ccm Ammoniak für je 50 ccm der Silberlösung, schüttelt, läſst erkalten, filtriert und bestimmt in der filtrierten Flüssigkeit das Silber mittels einer sauren Lösung von Rhodankalium. Diese durchaus indirekte Methode, welche auf der Bildung von $Ag_2OMn_2O_3$ beruht, ist bei der Untersuchung manganhaltiger Eisenerze, also bei gröſseren Mengen Eisen anwendbar, unter der Bedingung, daſs das letztere als Oxyd in der Lösung vorhanden ist.

Vor etwa zwölf Jahren (**73.** 88) hat LECLERC eine viel einfachere Methode angewendet, welche ebenfalls für die Untersuchung von manganhaltigem Eisen, sowie bei der Analyse der Ackererden und Pflanzenaschen anwendbar ist und sich sowohl durch groſse Genauigkeit und Einfachheit in der Ausführung auszeichnet. Diese Methode besteht darin, das Mangan durch Bleisuperoxyd bei Gegenwart von Salpetersäure zu oxydieren und das so entstandene Hypermanganat mit einer titrierten passend gewählten Flüssigkeit zu bestimmen. Nachdem man die zu untersuchende Substanz in Salpetersäure gelöst hat, verdampft man zur Trockne, ohne hierbei die Temperatur von 142° zu überschreiten, da sonst das Mangannitrat zersetzt wird; den Rückstand nimmt man mit Wasser auf und fällt die Chloride mit Silbernitrat. Dann filtriert man das entstandene Chlorsilber ab und behandelt das Filtrat mit Mennige in der Siedehitze. Die hierdurch entstehende Lösung von Übermangansäure wird mit einer titrierten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt, welche sich dazu besser eignet, als Ferrosulfat oder Oxalsäure, die man in der Regel als Reduktionsmittel benutzt. Das Mercuronitrat geht in Mercurinitrat über unter Bildung eines braunen Niederschlages, welcher nach LECLERC Mn_2O_3 ist. Sind die Lösungen verdünnt und enthalten weniger als 0,5 p. c., so giebt der sehr unbedeutende Niederschlag der Flüssigkeit eine bräunlichgrüne Farbe, oder bildet sich, falls die Flüssigkeit sauer ist, überhaupt nicht. In diesen beiden Fällen wird das Ende der Reaktion durch das Verschwinden der roten Farbe des Hypermanganats erkannt.

Es ist unzweifelhaft, daſs bei der hohen Empfindlichkeit der CRUM'schen Reaktion diese Methode von LECLERC allen übrigen vorzuziehen ist; dessenungeachtet giebt sie nur unter gewissen Bedingungen genaue Resultate. Es liegt nicht in des Vf.s Absicht, die Fehlerquellen zu diskutieren, denen man bei der Anwendung jener Reaktion ausgesetzt ist; vielmehr will er nur auf die hinweisen, welche durch das Titrieren mit Mercuronitrat herbeigeführt werden.

Zunächst bemerkt er, daſs die Reaktion, auf welcher diese Methode beruht, nicht so einfach ist, als LECLERC angiebt, denn wenn man eine Lösung von Mercuronitrat zu einer Lösung von Hypermanganat hinzusetzt, so bilden sich Niederschläge, deren Farbe sehr von der Konzentration der Flüssigkeit abhängt: ist die Lösung konzentriert, so erhält man einen gelbbraunen Niederschlag, ist sie dagegen verdünnt, einen dunkler gefärbten.

Wird der letztere sorgfältig gewaschen und mit einer neuen Menge des Quecksilbersalzes behandelt, so wird er blasser; kocht man ihn mit dem Reagens, so verschwindet er und hinterläfst einen gelben krystallinischen Niederschlag. Es folgt hieraus, dafs die in Frage stehende braune Verbindung, d. h. diejenige, welche sich bei der Einwirkung des Mercuronitrates auf Hypermanganat zuerst bildet, nicht Mangansesquioxyd sein kann. Er enthält, wie sich der Vf. überzeugt hat, Quecksilber in wechselnden Mengen, jenachdem die Flüssigkeiten, mit denen man arbeitet, mehr oder weniger verdünnt sind. Dieser Niederschlag ist vollkommen löslich in Salzsäure und teilweise in Salpetersäure. Die filtrierten Lösungen werden durch Schwefelwasserstoff schwarz und durch Jodkalium rot gefärbt. Sie enthalten also Quecksilber. Der braune Niederschlag ist demnach nicht Mangansesquioxyd: er enthält Quecksilber und besteht wahrscheinlich aus einem Mercuro- oder Mercurinitrat. Hierüber will der Vf. noch genauere Untersuchungen machen.

In zweiter Linie ist darauf aufmerksam zu machen, dafs die von LECLERC angegebenen Belege für seine Methode unzureichend sind, denn es genügt nicht, wechselnde Mengen Hypermanganat zu der ursprünglichen violetten Lösung (welche zur Entfärbung eine gewisse Zahl Kubikzentimeter Mercuronitrat erfordert) hinzuzufügen, dafs die titrierte Lösung, welche die Entfärbung hervorbringt, proportional dem angewendeten Hypermanganat ist; es hätte gezeigt werden müssen, dafs ein gegebenes Gewicht von Manganosulfat sich durch Zusatz von Bleisuperoxyd und Salpetersäure unter allen Umständen, welches auch die Verdünnung oder Konzentration der Lösung und der angewendeten Säure sein mag, in Übermangansäure umwandelt. Dies ist nicht genügend dargethan worden, und bevor es nicht geschehen ist, läfst sich über die Genauigkeit der Methode kein endgültiges Urteil fällen.

Der Versuch hat gezeigt, dafs die Menge Hypermanganat, welche aus einer gewissen Menge Manganosulfat entsteht, mit der Verdünnung der Flüssigkeit und der Menge der angewendeten Säure variiert.

1. Nimmt man 2 ccm einer normalen Lösung von Sulfat (welche 0,1 g Salz in 100 ccm Wasser enthält) erhitzt dieselben mit wechselnden Mengen (150 ccm, 100 ccm etc.) Wasser, überschüssigem Bleioxyd und dergl. (1 ccm Säure) fügt dann nach Vollendung der Operation soviel Wasser zu, dafs 150 ccm Flüssigkeit entstehen, so braucht man, um dieselbe durch Mercuronitrat zu entfärben, wechselnde Menge des letzteren, wie sich aus folgender Tabelle ergiebt:

Wasservolum vor dem Sieden	Wasservolum nach dem Sieden	Salpetersäure in ccm	Mercuronitrat in Tropfen
150	0	1	10
100	50	1	10
50	100	1	10
5	145	1	10
2	148	1	14
1	148	1	20
0	150	1	20

2. Dieselbe Lösung von Manganosulfat (2 ccm) mit wechselnden Mengen von Salpetersäure und überschüssigem Bleisuperoxyd behandelt und nach der Reaktion mit einer gewissen Menge Wasser versetzt, um immer das gleiche Volum Flüssigkeit zu erhalten, verlangt verschiedene Mengen Mercuronitrat, wie sich aus folgendem ergiebt:

Wasser	Salpetersäure in ccm	Mercuronitrat in Tropfen
49,75	0,25	5
49,50	0,50	10
49,25	0,75	15
49	1	20
48	2	20
46	4	20
44	6	20

3. Endlich variiert die Menge des Mercuronitrates, je nachdem man in der Kälte oder in der Wärme und bei Gegenwart wechselnder Mengen Säure arbeitet. In der folgenden Versuchsreihe liefs man das Reaktionsprodukt zwölf Stunden lang stehen, verdünnte es dann mit Wasser auf 50 ccm und entfärbte die Übermangansäure durch Merkuronitrat. Das Manganosulfat wurde in derselben Menge angewendet, wie bei den vorigen Versuchen,

nämlich 2 ccm einer Lösung von 0,1 g in 100 ccm Wasser. Das Mercuronitrat war mit einer Permanganatlösung titriert worden, von welcher 4 ccm zur Entfärbung von 11 ccm Permanganat hinreichten.

Wasser	Salpetersäure in ccm	Mercuronitrat in Tropfen
45	5	18
46	4	16
47	3	16
48	2	12
49	1	3
49,5	0,5	6

Vergleicht man diese Tabelle mit der vorhergehenden, so sieht man, dafs die Menge Mercuronitrat nicht dieselbe ist, je nachdem man unter sonst ganz gleichen Umständen in der Kälte oder in der Wärme arbeitet.

Die zweite Tabelle zeigt, dafs es gleichgültig ist, ob man wenig oder viel Säure hinzusetzt, vorausgesetzt, dafs man mindestens 1 ccm nimmt. Die Tabelle 1 beweist, dafs man keine zu grofse Menge Wasser anwenden darf.

Der Vf. fafst seine Beobachtungen dahin zusammen, dafs man zur Vermeidung von Fehlerquellen konzentrierte Lösungen anwenden und in der Wärme mit einem Überschusse von Salpetersäure arbeiten mufs. Mit einer Merkuronitratlösung, welche, wie oben angegeben, titriert worden war, hat der Vf. die Manganmenge in den Aschen verschiedener Pflanzen bestimmt:

Tannenrinde	5,506 g
Weifsbuchenrinde . . .	3,105
Weifser Pfeffer	0,878
Schwarzer Pfeffer . . .	0,534
Schwarzer Senf . . .	0,205
Grüne Erbsen	0,138
Weifse Bohnen	0,115
Weifser Senf	0,100
Linsen	0,0908.

Bei diesen Analysen wurde nicht der in Wasser lösliche Teil der Asche angewendet und daraus das Chlor durch Silbernitrat gefällt, sondern man löste die ganze Asche in Salzsäure auf und verjagte diese durch Erhitzen mit Schwefelsäure. Der eingetrocknete Rückstand wurde in einer möglichst kleinen Menge Wasser gelöst, mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure behandelt und unter den angegebenen Vorsichtsmafsregeln titriert. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **10**. 337—42. Nov. 1884.)

E. Geissler, *Zur Prüfung des Pepsins und über einige Pepsine des Handels.* (Pharm. Centralh. **26**. 11—12. u. 16—18. 1. Jan.)

H. Hager, *Zur Prüfung des Leberthrans.* (Pharm. Centralh. **26**. 13—16. 8. Jan.)

C. de Poncy, *Trennung und Bestimmung des Methylalkohols bei Gegenwart von Äthylalkohol.* Beide Alkohole verbinden sich in Gegenwart gasförmiger Chlorwasserstoffsäure leicht mit Oxalsäure. Das Methyloxalat ist leicht löslich in Wasser; dagegen löst sich das Äthyloxalat nur schwierig; beide Äther, in Wasser oder in Alkohol gelöst und mit Ammoniak versetzt, bilden in Wasser gänzlich unlösliche Amide. Auf letzterer Eigenschaft beruht die Bestimmung des Methylalkohols. Man löst in 10 ccm des zu prüfenden Alkohols 10,8 g Oxalsäure und sättigt die Lösung mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure. Man läfst in gut geschlossenem Kolben 24 Stunden stehen, nimmt dann 2 ccm dieser Lösung, versetzt dieselbe mit 10 ccm Wasser, schüttelt um und filtriert die Flüssigkeit ab. Da das Methyloxalat vollständig löslich in Wasser ist, so wird man beim Versetzen des wässerigen Filtrates mit Ammoniak mehr Oxamid erhalten, als bei Verwendung einer gleichen Menge reinen Äthyloxalates. Durch eine Reihe von Versuchen läfst sich die Menge des Oxamides bestimmen, welche sich in dem Waschwasser des Äthyloxalates bildet. Für absoluten Alkohol ist das Mittel 6,6 p. c. Für Methyloxalat liegt die Zahl zwischen 14,65 und 15 p. c. der Menge des Methylalkoholes. Wenn man statt reinen Alkoholes nach obigem Vorgange ein Gemisch von Äthylalkohol und Methylalkokol verwendet, dasselbe ätherifiziert, mit Wasser ausschüttelt und die wässerige, zuvor filtrierte Lösung mit Ammoniak versetzt, um die Amide zu fällen, so läfst sich der Gehalt an Methylalkohol aus der Menge des gefundenen Oxamides berechnen; für je 1 p. c. Methyl-

alkohol erhält man 0,14—0,15 p. c. mehr, als 6,6 p. c. (Génie civil **5**. 353; Pol. Journ. **254**. 500.)

H. Bodenbender, *Die genaue Ermittelung des Invertzuckers mit bezug auf den Handel in Rendementware.* Im Anschlusse an seine früheren Mitteilungen über dasselbe Thema (**85**. 42) giebt Vf. weitere Auseinandersetzungen. Danach würde ein fraglicher Zucker in folgender Weise zu untersuchen sein. 10 g Zucker werden in 100 ccm Wasser gelöst, hiervon 50 ccm unter Zusatz von 2 ccm reiner Natronlauge vom spez. Gewichte 1,15 zum Kochen erhitzt und so lange in lebhaftem Wallen erhalten, bis keine Farbenveränderung mehr wahrnehmbar ist; drei bis fünf Minuten genügen dazu vollständig. Eine Karamelbildung (durch ein Anbrennen am Rande) mufs vermieden werden. Am besten digeriert man das Gemenge in einem kleinen ERLENMEYER'schen Kolben und vergleicht nach der Wiederherstellung des vorigen Volums die nunmehrige Färbung der Lösung mit der jener 50 ccm, welche von der ursprünglichen Lösung zurückgestellt sind, indem man beide in gleich weite Glascylinder von etwa 4 ccm Durchmesser füllt und bei durchfallendem Lichte beobachtet.

Während ein Zucker, welcher keinen Invertzucker enthält, noch genau denselben äufseren Habitus zeigt, wie vor der Behandlung mit Natronlauge, bewirkt schon ein Gehalt von 0,05 p. c. Invertzuckergehalt eine sehr deutliche Dunkelfärbung, die sich bei 0,50 Invertzucker zu einer tiefen Bräunung steigert. Die Differenz zwischen diesen beiden Nuancen ist eine so bedeutende, dafs dadurch ermöglicht wird, intermediäre Nuancierungen entsprechend Sprüngen von 0,05 p. c. Invertzuckergehalt deutlich voneinander zu unterscheiden, und so durch Vergleich mit vorrätig gehaltenen Lösungen von bekanntem Invertzuckergehalte, denen eine gleiche Behandlung widerfuhr, eine approximative Bestimmung des Invertzuckers auszuführen, welche den Anforderungen der Praxis vollauf genügen dürfte. Nach den Erfahrungen ist das Innehalten der angeführten Verhältnisse unumgänglich, weil die Anwendung von mehr Natronlauge als 4 Volumproz. oder einer solchen von gröfserer Konzentration nicht nur die Schärfe der Nuancierung verwischt, sondern die Bräunung auch solcher Zuckerlösungen verursacht, welche keinen Invertzucker enthalten.

Ein fraglicher Zucker würde also zu untersuchen sein: 1. auf seine Reaktion, ob sauer; 2. durch Kochen einer zehnprozentigen Lösung mit 4 Volumproz. Natronlauge und Beobachtung der Färbung; ist dieselbe gering, d. h. weniger als 0,1 p. c. Invertzucker entsprechend, so ist der Zucker als normal zu bezeichnen; ist sie stärker, dann ist 3. der Invertzucker mittels Kupferlösung, wie in der Abhandlung (vergl. auch **85**. 42) angegeben, vor und nach dem Kochen mit Natronlauge zu prüfen. Auf diese Weise wird die Verwechselung der anderen Substanzen mit Invertzucker vermieden. Bei der kolorimetrischen Untersuchungsmethode für die Zwecke der Bestimmung des Invertzuckers in Handelsware sind Differenzen von 0—0,03 p. c. ausgeschlossen. (D. Zuckerind. 1884. 1302; SCHEIBLER'S N. Z. **26**. 301—3.)

Adolf Mayer, *Bemerkungen zu den Methoden vergleichender Milchanalysen auf landwirtschaftlichen Ausstellungen.* Eine Milchanalyse zu diesem Zwecke kann sich aus folgenden drei Faktoren zusammensetzen: 1. Bestimmungen des spezifischen Gewichtes mit der MOHR'schen Wage oder einem Laktodensimeter, 2. Bestimmung des spezifischen Gewichtes einer mittels Lab zu erzeugenden Molke mit denselben Instrumenten und 3. aräometrische Fettbestimmung nach SOXHLET.

Diese drei Bestimmungen genügen nur unter der Voraussetzung, dafs man entweder eine fettfreie Molke zu erzielen vermag, oder eine so sehr fettarme, von so gleichartigem Fettgehalte, dafs man für dieselbe eine feststehende Zahl in Rechnung bringen darf. Gelingt dies nicht, so würde noch eine vierte aräometrische Fettbestimmung (nach SOXHLET) in den Molken nötig sein. Den geringen Aschengehalt darf man wohl, zumal bei vergleichenden Versuchen als konstant genug ansehen, um dafür eine feste Ziffer in Rechnung zu stellen. Man kann zur Beseitigung dieser Schwierigkeit die nach der Ausscheidung des Käses mittels Lab filtrierte Milch mit Petroleumäther schütteln und erzielt dadurch leicht eine fettfreie oder so fettarme Molke, dafs eine besondere Fettbestimmung unnötig wird.

Die ganze aräometrische Milchanalyse würde sich sonach auf die folgende Weise gestalten:

1. *Bestimmung des spezifischen Gewichtes der ursprünglichen Milch bei 15° auf 4 Dezimalen* mit Hilfe des dem *Soxhlet*'schen Apparate beigegebenen Laktodensimeters. Temperaturwahrnehmung kann mittels des Ätheraräometers des gleichen Apparates geschehen.

2. *Bestimmung des Fettes*, nach SOXHLET. Aus beiden Zahlen berechnet man mittels der

*Fleischmann-Morgen'*schen Tabelle die Trockensubstanz und bringt von dieser sogleich die Zahl 0,7 und die Fettprozente in Abrechnung.

3. Etwa 400 ccm der frischen Milch werden in einer gewöhnlichen Weinflasche mit 12 Tropfen Labextrakt vermengt, zugestopft und leicht bis zur eintretenden Gerinnung erwärmt, dann wieder abgekühlt und durch einen Faltenfilter in eine zweite Flasche abfiltriert, wobei man das erste trüb Durchlaufende auf das Filter zurückgiebt. Ist die Filtration ungefähr beendet, so mischt man etwa 120 ccm Petroleumäther zu, verschliefst und schüttelt wiederholt und stellt die Flasche umgekehrt auf, bis sich eine klare Flüssigkeit unten angesammelt hat. *In derselben Molke bestimmt man mittels des Laktodensimeters das spez. Gewicht bei* 15°, zieht 1,0037 ab, dividiert durch 0,0042 und erhält als Quotient die Prozente von Albumin und Milchzucker, welche Zahl man von dem eben erhaltenen Rest abzieht, um den Caseïngehalt kennen zu lernen. Ist K das Caseïn, s das spezifische Gewicht der Milch, s_1 das der entfetteten Molken, t die berechnete Trockensubstanz, f das Fett, so ist:

$$K = 270{,}3 + f.\ 0{,}173 - \frac{271}{s} - \frac{s_1 - 1{,}0037}{0{,}0042.}$$

Man sieht, wie der Caseïngehalt von den drei obigen Faktoren abhängig ist. Im übrigen ist es viel bequemer, die Berechnung nach Tabellen auszuführen. (Milchztg. **14**. 49—53.)

H. Pellet, *Über die direkte Bestimmung des Zuckers in der Zuckerrübe. Entnahme von Proben:* Wenn es sich darum handelt, den mittleren Zuckergehalt eines Rübenhaufens zu bestimmen, so kann man, wenn die Wurzel reich und die Pülpe trocken ist, die Rübe mit einer Handreibe zerreiben. Ist die Rübe arm und saftig, so prefst man den Saft aus, mifst das Volum desselben, bestimmt das spezifische Gewicht und berechnet durch Differenz das Gewicht der Pülpe. Man nimmt nun Saft und Pülpe proportional den gefundenen Mengen, um ein Gesamtgewicht von 10 g, 13,024 g oder 16,20 g zu erhalten, je nachdem man das Polarimeter Vivien, das deutsche System oder das Polarimeter Laurent besitzt. Sind Samenrüben zu analysieren, so nimmt man cylinderische Proben wie bei der VIOLETTE'schen Methode, zerschneidet dieselben und wägt obige Gewichtsmengen davon ab. Bei der Analyse von Schnitzeln, um die zur Verarbeitung gelangte Zuckermenge zu bestimmen, nimmt man während des Betriebes aus jedem Diffuseur eine Hand voll Schnitzel und legt diese Proben in eine geschlossene Schachtel. Auf diese Weise lassen sich Schnitzel, ohne dafs ihr Zuckergehalt sich ändert, 24 Stunden lang aufbewahren. Das Ganze wird dann wohl durch einander gemischt, worauf man davon eine dem Saccharimeter entsprechende Normalgewichtsmenge abwägt.

Direkte Bestimmung des Zuckers. „Die wie vorstehend angegeben erhaltene Probe von 10 g, 13,024 g oder 16,20 g wird in einen besonderen Glaskolben gethan. Von letzterem giebt es drei Sorten, welche den verschiedenen Polarimetern entsprechen. Der Hals des Kolbens verengt sich zuerst, erweitert sich alsdann und endet in eine Röhre. Man gieſst soviel Wasser zu, dafs die engste Stelle des Halses erreicht ist; dem Wasser sind zuvor 2—4 ccm basisches Bleiacetat zugefügt worden. Hierauf läfst man einen mehrfach durchbohrten Porzellanknopf die Röhre hinabgleiten — derselbe wird vor der Verengung des Kolbenhalses über dem Wasser hängen bleiben — und bringt nun die abgewogene Rübenprobe in die Röhre. Die Probe nimmt fast den ganzen Raum ein zwischen dem Knopf und einem oberhalb desselben um die Röhre gezogenen Striche, welcher die obere Grenze eines Volums von 100 ccm anzeigt. Man füllt nun mit Wasser auf 100 ccm auf und erhitzt in einem verdünnten Kochsalzbade dergestalt, dafs es die Temperatur von 100° erreicht, ohne zu lebhaft zu kochen. Bei gewöhnlichen Rüben genügt einstündiges, bei sehr reichen Wurzeln 1½—2 stündiges Erhitzen. Alsdann wird wieder auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert und mit dem Saccharimeter untersucht. Hat man 13,024 g abgewogen, so giebt die abgelesene Zahl direkt den Prozentgehalt der Rüben an Zucker an. Das Volum des Kolbens bis zum Porzellanknopf ist in den 100 ccm einbegriffen. Dasjenige, welches von dem Mark der Rübe eingenommen wird, kann vernachlässigt werden. Für 16,209 g beträgt es höchstens 0,13 ccm und beeinflufst nur die zweite Dezimale. (Journ. des Fabricants de sucre 1884. Nr. 40; SCHEIBLER's N. Z. **14**. 20—22.)

E. List, *Erfahrungen im Laboratorium. 1. Glycerin des Weines.* Bei der Bestimmung des Glycerins im Weine zeigten sich öfter beim Verdunsten des Ätheralkoholauszuges (2 : 1) in dem Momente, wo der Ätheralkohol verdunstet ist: braune ölige Tröpfchen auf der Oberfläche; der Geruch dieser Tröpfchen erinnerte an Acroleïn, und das eingetrocknete Glycerin liefs in allen diesen Fällen schwachen, aber deutlichen Leimgeruch erkennen. Reine Hefenweine zeigen diese Erscheinung in besonders hohem Grade.

2. Butteruntersuchung. Bei der Titration der flüchtigen Fettsäuren, wie sie nach den Vereinbarungen der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie

erhalten wurden, wirkt ein noch so geringer Inhalt an Kohlensäure in der $^1/_{10}$ Natronlauge dann aufserordentlich störend, wenn Phenolphtaleïn als Indikator benutzt wird. Vf. vermeidet diese lästige Wirkung, indem er die abfiltrierten 100 ccm des Destillates in ein Becherglas spült, mit 15 ccm der $^1/_{10}$ Lauge versetzt und langsam bis 70° C. erwärmt. Dann wird nach Zusatz von Phenolphthaleïn zu Ende titriert. (Correspondenzen der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie etc. 1884. Nr. 2. 13. Dez. Würzburg.)

Th. Pfeiffer, *Über die titrimetrische Bestimmung des Harnstoffes.* Die Untersuchung, welche auf Veranlassung des Herrn Prof. HENNEBERG vom Vf. unternommen wurde, hat gezeigt: 1. dafs die RAUTENBERG'sche Methode der Harnstoffbestimmung (LIEB. Ann. **133.** 55) unter Anwendung von Kalkcarbonat als Neutralisationsmittel unter allen Umständen richtige Resultate liefert; 2. dafs die RAUTENBERG'sche Kochsalzkorrektion mit gewissen Einschränkungen sehr wohl anwendbar ist, und 3. dafs die von HABEL und FERNHOLZ (Pflüger's Arch. **81.** 11 u. 387) gegen letzteren erhobenen Anklagen wesentlich auf falschen Voraussetzungen beruhen.

Die RAUTENBERG'sche Kochsalzkorrektion läfst sich beim Harn von Pflanzenfressern in der Weise anbringen, dafs von der bis zum Erscheinen der ersten Trübung verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter Quecksilbernitrat für je 1 ccm 0,1 ccm in Abzug und die so gewonnene Zahl als eigentliche Kochsalzkorrektion in Ansatz gebracht wird. Bei menschlichem Harn mufs das Chlor vor der Titration durch Silbernitrat, von welchem Reagens ein geringer Ueberschufs ohne Einfluſs bleibt, entfernt werden. Man verfährt am einfachsten in der Weise, dafs man 100 ccm Harnbarytmischung mit Silbernitrat ausfällt und auf 150 ccm auffällt. Natürlich kann diese Methode auch beim Harn von Pflanzenfressern benutzt werden. Der Verdünnungskoeffizient ist für jede neue Lösung Quecksilbernitrat zu ermitteln. (Ztschr. f. Biologie **20.** 540—65. Landwirtschaftl. Vers. Stat. Göttingen.)

Th. Chandelon, *Neues Verfahren zur Ausmittelung des Strychnins, sowie einiger anderer Alkaloide in Vergiftungsfällen.* Die zu untersuchenden Körperteile werden fein zerhackt und mit einem gleichen Gewicht gut entwässerten Gipses vermengt. Diese Mischung verreibt man in einem Mörser, bis man eine gleichmäfsige Masse erhält, die nach vier bis fünf Stunden so fest ist, dafs sie in kleine Stücke geteilt werden kann. Diese werden dann in flachen Schalen entweder auf dem Wasserbade oder in einem Trockenschrank bei 70° etwa getrocknet. Wenn die Stücke vollständig trocken sind, werden sie pulverisiert, das Pulver wird mit 90 prozentigem Alkohol, dem etwas Weinsäure zugesetzt war, ausgekocht. Auf 100 g frisch gewogener organischer Substanz giebt Vf. 1 g krystallisierte Weinsäure. Wenn man so eine Stunde lang in einer grofsen Kochflasche am Rückflufskühler ausgekocht hat, filtriert man und wäscht mit neuem heifsen Alkohol den Filterrückstand aus. Das gesamte Filtrat unterwirft man der Destillation, nachdem man sich aber vorher überzeugt hat, dafs die Reaktion der Flüssigkeit deutlich sauer ist, wenn letzteres nicht der Fall ist, mufs man von neuem Weinsäure hinzusetzen. Sobald die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert ist, hört man mit der Destillation auf und verjagt den Rest bis zur Trockenheit auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird mit wenig siedendem Wasser aufgenommen, zur Ausscheidung des Fettes wird erkalten gelassen, hierauf wird filtriert. Das Filtrat wird bis zu einem Volum von 20—25 ccm eingeengt, dann mit Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt und nun sogleich in ein grofses Uhrglas gebracht, wo man es mit Gips mischt. Wenn die Masse fest geworden ist, wird sie pulverisiert, das Pulver im Schwefelsäureexsiccator getrocknet und schliefslich in einem SOXLET'schen Extraktionsapparate (grofse Form) mit Chloroform ausgezogen.

Das Chloroform wird auf ein kleines Volum — etwa 10—15 ccm — gebracht und, wenn nötig, filtriert. Der Chloroformauszug wird jetzt mit dem gleichen Volum einer gesättigten Lösung von *Oxalsäure* in Äther versetzt. Bald sieht man nun schöne, zu Büscheln vereinigte Nadeln von oxalsaurem Strychnin sich ablagern. Die Gesamtmenge des Alkaloids wird so niedergeschlagen. Das Oxalat wird auf einem Filter gesammelt, mit einer Mischung aus gleichen Teilen Äther und Chloroform gewaschen, getrocknet und endlich in so wenig als möglich Wasser gelöst. Auf Zusatz von Ammoniak zu dieser Lösung schlägt sich das Strychnin nach und nach in Nadeln nieder.

Der Vf. giebt Mitteilungen über die durch Anwendung dieser Methode erhaltenen Resultate sowie über den Grad der Genauigkeit der Methode und erörtert schliefslich die Frage, ob das Verfahren auch zur Auffindung anderer Alkaloide Anwendung finden kann. Er hat zu diesem Zwecke das Verhalten folgender Alkaloide zu Oxalsäure versucht: Brucin, Narceïn, Papaverin, Thebain, Morphin, Aconitin, Atropin, Hyoscyamin, Veratrin, Nicotin, Coniin, Colchicin; er hat gefunden, dafs sich von diesen nur Morphin, Nicotin und Colchicin nicht nach diesem Verfahren auffinden lassen, die anderen werden voll-

ständig als Oxalate ausgefällt. (Ztschr. f. physiol. Chem. **9**. 40—48. Nov. [1. Aug.] 1884. Lüttich.)

W. Lenz, *Vorschläge, betreffend Konventionalmethoden zur Untersuchung des Honigs.* (Rep. anal. Chem. **4**. 369—72. 15. Dez. [29. Nov.] 1884. Münster i. W.)

Reinke, *Untersuchung von Kampecheholzextrakt auf Zucker.* (Rep. anal. Chem. **4**. 373. 15. Dez. 1884. Berlin.)

R. Jegel, *Über einige Ergänzungen, welche die Vereinbarungen vom 28.—30. September 1883 in Bezug auf Bieruntersuchungen bedürfen* (vgl. **84**. 96). 1. Süfsholz kann bis jetzt nicht mit Sicherheit im Biere nachgewiesen werden, alle darauf bezüglichen Aufträge müssen deshalb bis auf weiteres abgelehnt werden. 2. Dasselbe gilt von aus Sassafras hergestelltem Biergewürz, da insbesondere auch der jetzt allgemein gebräuchliche Fafslack dem Biere einen aromatischen Geruch verleiht. 3. Geringe Mengen Tannin lassen nicht auf einen absichtlichen Zusatz desselben schliefsen, da bei der bis jetzt allgemein angewendeten Spanklärung geringe Mengen Tannin in das Bier gelangen können. 4. Auf Tannin, wie auf Salicylsäure kann direkt durch Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyd geprüft werden, und nur wenn hier eine blauschwarze oder violette Färbung eintritt, ist eine Zerlegung des Bierextraktes durch Lösungsmittel (Alkohol, Äther, Petroläther etc.) nötig. (Bringt man auf einen Porzellanteller einen Tropfen Bier und einen Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd und läfst beide zusammenfliefsen, so läfst sich Tannin sowohl wie Salicylsäure noch erkennen, wenn 1 Teil in 1000 Teilen gelöst ist.) 5. Zur Prüfung auf schwefligsaure Salze dient Kaliumjodatstärkepapier. Ein Bier, das nach dem Versetzen mit Phosphorsäure dieses Papier nicht mehr rosenrot färbt, ist unverdächtig. Die Färbung tritt noch ein, wenn ein Bier 1 Gwtl. SO_2 in 10000 Gewtln. enthält. 6. Zusatz von doppeltkohlensaurem Natron mit oder ohne Weinsäure wird daran erkannt, dafs die wässerige Lösung der Asche mit Säure aufbraust. (Neutralisiert man ein Bier, von dem 100 g 3 ccm Normalnatron zur Sättigung der Säure brauchen gerade mit Normalnatron und äschert ein, so braust die wässerige Lösung der Asche mit Säure auf. In den Vereinbarungen ist 0,3 p. c. Asche als Grenzzahl aufgeführt. Vf. erhielt bei einem Biere, das mit 18 p. c. Balling eingebraut war, 0,31 p. c. Asche. Es läfst sich mithin aus der Aschenmenge allein kein Schlufs auf mineralische Zusätze machen. Normale Bierasche reagiert alkalisch.) 7. Für den Nachweis von Zuckercouleur ist eine sichere Methode zu vereinbaren. Biere, welche nach dem Zusatze von 0,1 g Tannin auf 100 ccm Bier und 1 p. c. Extrakt nach der Jodskala die Färbung zwei bis drei zeigen, sind weder mit Zuckercouleur noch mit Farbbier gefärbt. Für die Unterscheidung von mit Zuckercouleur und mit Farbbier gefärbten Bieren ist das Tannin nicht brauchbar, ebenso wenig die Methode mit schwefelsaurem Ammon und Weingeist, wohl aber lassen sich beide durch ihr Verhalten zu Bleiessig und Zinnchloridlösung unterscheiden, welche zwar Farbbier, nicht aber Zuckercouleur entfärben. 8. Für Stoffe, welche beim Aufbewahren Veränderungen erleiden, ist eine bestimmte Zahl Proben festzusetzen, welche gleichzeitig von einem Chemiker zur Untersuchung angenommen werden kann, und den als gerichtlichen Experten gewählten oder aufgestellten Chemikern ist das Recht auszuwirken, die Vornahme einer gröfseren Anzahl von Untersuchungen ablehnen zu können. (Correspondenzen d. freien Vereinig. bayer. Vertreter d. angew. Chem. 1884. Nr. 2. 14.—16. Dez. Hof.)

R. Kayser, *Zur Mehluntersuchung.* Nach Untersuchungen des Vf.s scheint es, als ob die Backfähigkeit des Mehles noch von anderen Faktoren aufser den von HALENKE und MÖSLINGER (**84**. 905) angeführten abhänge.

Zwei Proben Roggenmehl, welche sich als gut backfähig erwiesen hatten, ergaben 37,8 und 37,9 g Maltose für 100 g Mehl, während die zur Untersuchung auf Backfähigkeit eingereichte Proben 29,81—41,3 g Maltose lieferten. (Corresp. d. freien Vereinig. bayer. Vertr. d. angew. Chem. etc. 1884. Nr. 2. 12—13. Dez. Nürnberg.)

8. Technische Chemie.

G. Lunge, *Kleinere Mitteilungen. 1. Reduzierende Wirkung von Koks auf die in Schwefelsäure gelöste Salpetersäure (im Gay-Lussacturm).* Wie Versuche, welche E. SCHNYDER auf Veranlassung des Vf.s angestellt hat, beweisen, wird in Berührung mit Koks die in der Schwefelsäure aufgelöste Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei mäfsig erhöhter Temperatur aber, wie sie im Gay-Lussacturm gewöhnlich herrscht, sehr schnell und so gut wie vollständig zu salpetriger Säure reduziert. Ob dies direkt durch den Kohlenstoff oder durch Wirkung desselben auf Schwefelsäure unter Entstehung von schwefliger Säure, oder auch unter Mitwirkung des im Koks vorhandenen Schwefeleisens geschieht, mufs dahingestellt bleiben.

2. *Löslichkeit von Gips in Lösungen von Chlornatrium, Chlorcalcium und Salzsäure.* Aus den von A. STEINER ausgeführten Versuchen konnten folgende Tabellen berechnet werden:

	° C.	Gehalt der Lösung an NaCl in Proz.	Gehalt an $CaSO_4 + 2H_2O$ pro 100 ccm	Gehalt an $CaSO_4$ pro 100 ccm
Löslichkeit von Gips: In *Chlornatriumlösungen.*			g	g
1. Bei gewöhnlicher Temperatur.	21,5°	3,53	0,6468	0,5115
	19,5	7,35	0,8130	0,6429
	21,0	11,12	0,9125	0,7215
	18	14,18	0,9280	0,7340
	17,5	17,46	0,9320	0,7369
2. Bei Siedehitze.	101	3,53	0,6186	0,4891
	102,5	14,18	0,7902	0,6248
	103,0	17,46	0,7976	0,6299
In *Chlorcalciumlösungen.*		an $CaCl_2$ p. c.		
1. Bei gewöhnlicher Temperatur.	23	3,54	0,1549	0,1225
	24	6,94	0,1345	0,0963
	25	10,36	0,1121	0,0886
	25	15,90	0,0929	0,0734
	25	16,91	0,0890	0,0702
2. Bei Siedehitze.	101	3,54	0,1733	0,1370
	102,5	10,36	0,1804	0,1426
	103,5	16,91	0,1646	0,1301
In *verdünnter Salzsäure.*		an HCl p. c.		
1. Bei Zimmertemperatur.	25	0,77	0,8101	0,6405
	25	1,56	1,1157	0,8821
	25	3,06	1,5985	1,2639
	25	4,70	1,9403	1,5342
	25	6,12	2,0915	1,6539
2. Bei Siedehitze.	101	0,77	1,5795	1,1209
	102	3,06	4,0193	3,1780
	103	6,12	5,9318	4,6902

Es zeigt sich also (was Vf. durch Kurven darstellte), die erhebliche, mit der Konzentration und Temperatur rasch wachsende Löslichkeit des Gipses (als $CaSO_4$) in Salzsäure, sowie die viel geringere, mit der Konzentration etwas wachsende, in der Hitze etwas geringere Löslichkeit in Chlornatriumlösung.

3. *Einwirkung von chlorsauren Salzen auf metallene Eindampfgefäße.* 1. Alle angewendeten Metalle werden beim Kochen mit den betreffenden Laugen angegriffen, und zwar von konzentrierteren Laugen von Kaliumchlorat weit mehr, als von verdünnteren, und noch mehr von der in der Fabrikation entstehenden gemischten Lauge von Calciumchlorat und Chlorcalcium. 2. Berechnet auf das Gewicht des aufgelösten Metalles ist in allen Fällen der Angriff am schwächsten auf das Gußeisen, weitaus am stärksten auf das Blei, und in der Mitte stehend der auf das Schmiedeeisen, welches aber gerade einer 20° B.-Lauge von Calciumchlorat-Chlorid gegenüber dem Gußeisen nur wenig nachsteht. 3. Berechnet auf das Gewicht des zerstörten Chlorates stellt sich ein ganz geringer Unterschied zwischen Gußeisen und Blei heraus, der bei zwei von den (durch A. DEGGELER) ausgeführten Versuchsreihen zu gunsten des Gußeisens, und bei einer zu gunsten des Bleies spricht, übrigens wohl nicht als wesentlich anzusehen ist. 4. Da man bei Bleipfannen keinesfalls erheblich weniger Kaliumchlorat als bei Eisenpfannen durch Zersetzung einbüßt, dagegen das fünf- bis sechsfache Metallgewicht verliert, und zudem Heizung und Reparaturen viel erheblicher, als bei Eisenpfannen sind, so sind letztere vorzuziehen; nach einer Versuchsreihe wäre Schmiedeeisen so gut wie Gußeisen.

4. Schmelz- und Erstarrungspunkte der Mischungen von Phenol und Parakresol. Eine Untersuchung des Verhältnisses, in welchem Phenol und Kresole neben einander in Mischungen vorhanden sind, durch fraktionierte Destillation wird stets sehr ungenügende Resultate geben. Es liefs sich aber denken, dafs die Erniedrigung des Schmelzpunktes, welche diese Körper durch selbst geringe Beimischung der Homologen erfahren, zu einer analytischen Bestimmung verwendbar wäre. Die von HERM. ZSCHOKKE ausgeführten Versuche führen zur folgenden Tabelle für Bestimmung des Gehaltes von wasserfreien Mischungen im Parakresol.

Proz. Phenol	Schmelzp.	Proz. Phenol	Schmelzp.
100	+40,5°	50	— 2,5°
95	27,8	45	— 0,9
90	23,9	40	+ 1,2
85	20,3	35	3,5
80	16,7	30	6,7
75	12,6	25	12,4
70	8,6	20	16,2
65	4,7	15	20,8
60	0,75	10	25,9
55	— 2,5	5	28,5
		0	32,5

(Chem. Ind. **8**. 2—7.)

Hippolyte Leplay, *Der Dampf-Osmoseapparat (Osmogène-évaporateur) und der Dampf-Osmoseapparat mit dreifacher Wirkung (Osmogène à vapeur à triple effet.)* (SCHEIBL. N. Z. **13**. 279—82. 290—96; La Sucrerie indigène **24**. 437. 490. 546. 571.)

M. Märcker, *Experimentelle Beiträge zur Frage der Trocknung der Diffusionsrückstände der Zuckerfabriken.* Das Wasser in den Diffusionsrückständen befindet sich offenbar nur zum kleineren Teil als anhängendes und durch eine einfache Pressung leicht entfernbares Wasser, während der gröfsere Teil desselben den Zellinhalt bildend, oder wie noch wahrscheinlicher ist, das Quellungswasser der Colloidsubstanzen des Markes oder des Zellinhaltes ausmachend, vorhanden und durch eine Pressung überhaupt nicht zu entfernen ist.

Durch einen Kalkzusatz von 0,5 p. c. zu Schnitzeln von 10 p. c. Trockensubstanz gelingt es, eine Preſsfähigkeit derselben auf 30 p. c. Trockensubstanz zu erreichen. (Vgl. D. R.-P. Nr. 29640 vom 2. März 1884.)

Wie Versuche gezeigt haben, geht es bei der Abpressung so grofser Flüssigkeitsmengen mit Kalk zwar nicht ganz ohne Verluste ab, aber diese Verluste halten sich innerhalb mäfsiger Grenzen und sind gegen die beim Lagern stattfindenden Einbufsen an Nährstoffen relativ klein zu nennen. Aus den Zahlen für die Stickstoffverluste geht hervor, dafs die stickstoffhaltigen Substanzen wenigstens nicht in hervorragendem Mafse an den Verlusten beteiligt sind, ihre Einbufse hält mit derjenigen der übrigen Substanzen relativ ziemlich gleichen Schritt. Das Preſswasser läfst nach kurzem Stehen einen reichlichen Niederschlag absetzen. Derselbe besteht zum Teil aus Calciumcarbonat, zum Teil aus Kalkverbindungen organischer Stoffe, darunter auch stickstoffhaltiger. Der gesammelte und auf seinen Stickstoffgehalt untersuchte Niederschlag enthielt im trockenen Zustande 1,34 p. c. Stickstoff; derselbe würde mit Leichtigkeit in Absatzbassins zu sammeln und als Düngemittel zu verwerten sein; in welcher Menge er aber auftritt, kann der Verf. vorläufig noch nicht angeben. — Die mit Kalkzusatz gepreſsten Diffussionsrückstände werden in trockenem, resp. lufttrockenem Zustande 4—5 p. c. Kalk enthalten und haben bei allen bisher ausgeführten Versuchen ein sehr wertvolles und bekömmliches Futtermittel dargestellt. Ihr Wert wurde durch den Kalkgehalt bis zu 5 p. c. der Trockensubstanz nicht vermindert. (SCHEIBLER's N. Z. **14**. 2—18; aus Journ. für Landwirtschaft 1884.)

G. Liebscher, *Anbauversuche mit verschiedenen Zuckerrübensorten.* (BIEDERMANN's Centralbl. f. Agrikulturchemie 1884. 474; SCHEIBLER's N. Z. **14**. 1.)

P. P. Deherain, *Über die Kultur der Zuckerrübe.* (C. r. **99**. 920—922. [24.*] Nov. 1884.

Aimé Girard, *Über die Entwicklung der Nematoden der Zuckerrübe in Frankreich während der Campagne 1884.* (C. r. 922—925. [24.*] Nov. 1884.)

Eduard Schmidt, *Untersuchung einiger Moste auf Zucker und Säure.* Der Vf. hat in verschiedenen Jahrgängen Montreux und Villeneuve den Zucker und die Säure bestimmt. Beim ersteren schwankte der Zuckergehalt zwischen 15,2 und 17,8, der Säure-

gehalt zwischen 0,9 und 1,1; beim letzterem der Zuckergehalt zwischen 1,5 und 18,5 der Säuregehalt zwischen 0,9 und 1,1. (Zeitschr. anal. Chem. **24**. 33. Jan.)

A. Hilger, J. Mayrhofer und **Röse**, *Mittheilungen aus der Praxis.*

1. *Zusammensetzung der sogenannten Farbbiere.*

Alkohol	2,39 p. c.	—	2,92 p. c.
Extrakt	10,63 „	—	8,07 „
Asche	0,313 „	—	0,27 „
Zucker	1,7 „	—	2,0 „
Stickstoff in Extrakt p. c.	0,84 „	—	1,02 „
Gesamtacidität in ccm Normalnatronlauge	10,8 „	—	3,0 „
Auf 1 Tl. Alkohol treffen Extrakt	4,45 „	—	2,74 „
Ursprüngliche Würzekonzentration in Saccharometerproz.	95,8 „	—	94,0 „
Vergärungsgrad	30 „	—	43 „

2. *Die Beschaffenheit der gemahlenenen Würze im Handel.*

3. *Die Gewichtsabnahme von Glasapparaten, Präzisionsinstrumenten bei dem Gebrauche, besonders bei Berührung mit schwachsauren Flüssigkeiten.*

4. *Zum Nachweise der Salizylsäure im Biere.* 100 ccm Bier (event. weniger) werden mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) angesäuert und hierauf mit annähernd dem gleichen Volum Äther ausgeschüttelt. (Eine etwaige Emulsion, durch diese Arbeit veranlafst, verschwindet auf Zusatz weniger Tropfen Alkohol). Die ätherische Ausschüttelung wird im Scheidetrichter von der wässerigen Schicht getrennt und durch ein ätherfeuchtes Filter filtriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol aufgenommen. Die Lösung wird mit einem Tropfen einer gesättigten Kupfersulfatlösung versetzt, aufgekocht, hierauf mit wenig Eisenchloridlösung versetzt und nochmals aufgekocht. Die nach dem Absetzen des hier stets entstehenden Niederschlages oder nach dem Filtrieren erhaltene Flüssigkeit zeigt bei Anwesenheit der minimalsten Mengen Salizylsäure die charakteristische Salizylsäureeisenoxydfärbung. (Correspondenzen d. freien Vereinig. bayer. Vertreter d. angewand. Chem. 1884. Nr. 2. 9—11. Dezember [November] Erlangen.)

Franz Schwackhöfer, *Kalorimetrische Wertbestimmung der Brennmaterialien.* Mit einer genauen und durch Abbildungen erläuterten Beschreibung des dazu benutzten Kalorimeters. (Zeitschr. f. anal. Chem. **23**. 453—76.)

Arthur H. Elliot, *Anthracen aus Wassergasteer.* Eine solche Teerprobe vom spezifischen Gewicht 1,100 ergab, als 400 ccm davon destilliert wurden, die folgenden Fraktionen und Gewichtsmengen für 100 Vol. des destillierten Teeres;

80—200° C	9,2	1/3 Öle, 2/3 Wasser	Gewichtstle. destilliert f. 100 Vol.
200—270 C		11,2 feste Substanzen, 17,7 Öle	. . .
270° bis zur Pechbildung		6,0 feste Substanzen, 26,5 Öle	. . .
Letzte Fraktion		1,7 halbfeste Substanzen, 6,0 Öle	. . .
		Im Ganzen 78,3.	

Das zwischen 80—100° übergegangene Destillat hat Vf. für spätere Untersuchungen reserviert. Die zweite zwischen 200 -270° C. erlangte Fraktion ergab nur 0,82 p. c. Anthracen, gleich 0,09 p. c. des ursprünglichen Teers. Das von den festen Substanzen abgepreſste Öl besafs das spez. Gewicht 1,030 und wurde nicht auf Anthracen untersucht, weil die festen Massen nur eine so geringe Ausbeute an diesem Kohlenwasserstoffe geliefert hatten. Neben Anthracen wurde hauptsächlich Naphtalin aufgefunden. Aus der dritten Fraktion wurden 25,6 p. c. reines Anthracen, entsprechend 1,54 p. c. des ursprünglichen Teers, isoliert; die Öle dieser Fraktion, welche das spez. Gewicht 1,080 hatten, lieferten 3 p. c. Anthracen (= 0,79 p. c. des Teers). Die halbfesten Massen der letzten Fraktion bestanden aus 2 p. c. rohem Anthracen, die Öle aus 1,81 p. c. reinem Anthracen. Die Gesamtausbeute an Anthracen betrug für 100 Gwtle. des Teers 2,63 p. c. (Amer. Chem. Journ. **6**. 248—52. Sept. Columbia College N.-Y.)

Kleine Mitteilungen.

Der photographische Platindruck, von C. A. NEEDHAM. Das empfindliche, mit Eisen- und Platinsalzen präparierte Papier wird wie gewöhnlich unter einem Negativ im Kopierrahmen oder in der Solarcamera belichtet, behufs Entwicklung in einer heifsen Lösung von oxalsaurem Kali fünf bis sechs Stunden lang gebadet, dann in einer sehr verdünnten Lösung von Salzsäure und hierauf mehrmals in Wasser ausgewaschen. Verf. hat einige Bogen Papier von 27 × 58 cm, die er mit der erwähnten empfindlichen Substanz überziehen will. Diese letztere besteht aus oxalsaurem Eisenoxyd in Lösung und Platinchlorürkalium in Pulverform; die Proportionen sind 60 g Platinsalz auf 480 ccm Eisensalzlösung. Die Mischung wird am besten kurz vor dem Gebrauche angesetzt. Das Empfindlichmachen des Papieres kann bei Gaslicht und bei einer Temperatur von 15 bis 20° C. geschehen, mufs aber in einem zugfreien Zimmer vorgenommen werden.

Das Papier wird schichtweise nach oben auf ein glattes Nivelliergestell, am besten auf eine Spiegelglasscheibe gelegt und mit den vier Ecken darauf befestigt; dann gieſst man 3—4 ccm der empfindlichen Masse auf die Mitte des Papieres und breitet dieselbe mit dem Quetscher so gleichmäſsig wie möglich auf dem ganzen Bogen aus. Derselbe wird alsdann zum Trocknen über ein Dampfbad gehängt, welch letzteres einfach aus einer Kiste besteht, in der sich eine Schüssel mit heifsem Wasser befindet. Nach etwa zehn Minuten kommt das Papier in einen durch Luft geheizten Schrank, damit es vollständig trocknet. Das richtige Trocknen der empfindlichen Schicht auf dem Papiere ist von Wichtigkeit, denn wenn es ungenügend oder gar nicht vorgenommen wird, kann es vorkommen, dafs beim Entwickeln das Bild zum Teil abrutscht und die Halbtöne verloren gehen, während andererseits, wenn das Trocknen länger als etwa zwölf Minuten gedauert hat, das Bild flau entwickelt, weil es zu tief ins Papier gesunken ist.

Wie schon erwähnt, besteht die lichtempfindliche Substanz aus Platinchlorürkalium und oxalsaurem Eisenoxyd. Durch die Lichteinwirkung wird der Niederschlag von oxalsaurem Eisenoxyd zu Oxydul reduziert, welches in der heifsen Lösung des oxalsauren Kalis sich sofort löst, aber während des Auflösens auf den vom Lichte getroffenen Stellen des Papieres das Platinsalz als schwarzes Pulver zu Metall reduziert. Deshalb sind diese aus metallischem Platin bestehenden Bilder unvergänglich. Das empfindliche Papier ist vor der Belichtung von citronengelber Farbe, während der Belichtung aber werden die Schatten graubraun, und die tiefsten Schatten orangegelb.

Um zu sehen, wie weit die Belichtung fortgeschritten ist, betrachtet man das Papier wie gewöhnlich bei schwachem Lichte; man nehme sich hierbei aber sehr in Acht, dafs kein schädliches Licht auf den Druck fällt, denn eine Spur desselben beeinträchtigt schon die zarten Weifsen des Bildes, und die Ausdehnung des Schadens wird erst nach dem Entwickeln sichtbar. Sehr wichtig ist es ferner, dafs das empfindliche Papier vor und nach der Belichtung trocken gehalten wird. Zur sicheren Aufbewahrung desselben dienen cylindrische Blechbüchsen, welche einen durchlöcherten Einsatz mit trocknem Chlorcalcium enthalten.

Das Entwickeln geschieht bei schwachem, weifsem Lichte, indem man den Druck auf einer heifsen Lösung von 13 g oxalsaurem Kali auf je 48 ccm Wasser mit der Schichtseite nach unten schwimmen läfst. Diese Lösung mufs schwach sauer reagieren; thut sie dies nicht (was man durch Prüfung mit blauem Lackmuspapiere findet), so setzt man ein paar Tropfen einer gesättigten Lösung von Oxalsäure hinzu. Die Entwicklerlösung gieſst man am besten in eine emaillierte eiserne Schale, die auf einem Dreifufs steht und unter welcher eine Spirituslampe brennt. Um Luftblasen zu vermeiden, legt man das Papier zuerst mit dem einen Rande auf die Lösung und läfst dann den Bogen allmählich unter gleichmäfsigem Hin- und Herziehen gänzlich auf das Bad niedersinken. Um die Entwicklung zu prüfen, hebt man das Papier an demjenigen Rande empor, der zuerst auf die Lösung gelegt wurde. Es dauert gewöhnlich fünf Sekunden, bis ein Druck völlig ausentwickelt ist, bisweilen aber ist es für die tiefen Schatten von Vorteil, etwas länger zu entwickeln. Der Temperatur der Entwicklerlösung ist ein grofser Spielraum gegeben, sie kann von 38—83° C. und mehr betragen. Überbelichtete Drucke werden häufig durch einen Entwickler von niedriger Temperatur, unterbelichtete Drucke durch einen solchen von hoher Temperatur gerettet. Die besten Resultate erhält man jedoch nach Negativen, die eine Entwicklung in einer Lösung von 77—83° C. gestatten. Solche Negative besitzen beträchtliche Dichtigkeit in den hohen Lichtern, reiche Tonabstufung in den Halbschatten und klares Glas in den tiefen Schattenpartien.

Nach dem Entwickeln kommen die Drucke sofort in die Waschbäder. Diese bestehen aus einem Teile chemisch reiner Salzsäure auf 60 Tle. Wasser. Gewöhnlich bedient man sich derer drei von beiläufig gleicher Stärke und läfst die Bilder zehn Minuten lang in jedem schwimmen. Dieses Waschen kann bei Tageslicht vorgenommen werden, dies hat den Vorteil, dafs man dabei

genau beobachten kann, ob auch jede Spur von Eisensalzen abgewaschen ist. Das letzte dieser Bäder darf durch die Drucke nicht im geringsten mehr gefärbt werden. Hierauf kommen die Drucke etwa fünfzehn Minuten lang in reines Wasser, bis jede Spur von Eisensalzen aus dem Papiere ausgewaschen ist. Nach gründlichem Auswaschen werden die Bilder getrocknet, indem man sie auf Glasstäbe hängt oder auf chemisch reinem Fliefspapiere ausbreitet. Da die Bilder glanzlos sind und Photogravuren ähneln, werden sie am besten auf ziemlich grofse Kartons aufgezogen, damit ein breiter weifser Rand bleibt. (Phot. Arch. **26**. 17—19.)

Fortschritte auf dem Gebiete der Sodaindustrie, von W. WELDON. Die Ausdehnung der Ammoniaksodafabrikation macht sich auch in England immer mehr bemerkbar und hätte jedenfalls die Aufserbetriebsetzung vieler LEBLANC-Sodafabriken zur Folge gehabt, wenn letztere nicht vereinbart hätten, ihre Erzeugung herabzusetzen, um auf diese Weise den Markt zu beeinflussen und namentlich den Preis des Chlorkalkes zu erhöhen. Die Zukunft dieser Sodafabriken ist sehr düster. Der einzige Umstand, welcher den LEBLANC'schen Prozefs immer noch am Leben erhielt, ist die Darstellung von Chlorkalk, welcher sonst auf so billigem Wege nicht zu erzielen ist. Wie aber der Vf. in seinem an der Jahresversammlung der Society of Chemical Industry in Newcastle gehaltenen Vortrage (1884) zeigt, wird dies wohl kaum auf längere Zeit hinaus der Fall sein, da in dieser Richtung verschiedene, wie es scheint, sehr bedeutende und folgewichtige Entdeckungen gemacht worden sind.

Um das bis jetzt bei der Ammoniaksodaerzeugung als Chlorcalcium verloren gehende Chlor zu gewinnen, hat L. MOND folgendes Verfahren patentiert erhalten.

Die Chlorammoniumlaugen werden eingedampft. Das zuerst destillierende Ammoniumcarbonat wird verdichtet und das sich ausscheidende Kochsalz ausgefischt. Das trockne Ammoniumchlorid wird zur Austreibung der Salzsäure mit soviel Schwefelsäure erwärmt, als notwendig ist, um NH_4HSO_4 zu bilden. Aus diesem sauren Ammoniumsulfat wird dann durch Einwirkung von Ammoniak gewöhnliches schwefelsaures Ammoniak für den Verkauf dargestellt, oder es wird anstatt freier Schwefelsäure zum Aufschliefsen von Phosphat verwendet.

Da die Ammoniaksodafabrik BRUNNER, MOND u. Co. jährlich etwa 50 000 t Soda liefert, so müfste sie bei Anwendung dieses Prozesses mindestens jährlich 128 000 t Ammoniumsulfat auf den Markt bringen, was einem Verbrauche von mehr als einem Drittel Ammoniak mehr entspricht, als jährlich in Grofsbritannien erzeugt wird. Sollte die gewaltige Menge Ammoniumdisulfat zum Aufschliefsen von Calciumphosphat verwendet werden, so würden jährlich mindestens 350 000 t Dünger dargestellt. Diese Betrachtungen zeigen die Unmöglichkeit der Anwendung dieses Verfahrens in irgend bedeutenderem Mafsstabe.

Eine andere Idee, Salzsäure in Verbindung mit dem Ammoniaksodaverfahren zu erhalten, welche vielleicht mehr Aufmerksamkeit erfahren hat, als sie verdient, besteht darin, Kochsalz zuerst, wie beim LEBLANC-Prozesse, mit Schwefelsäure zu zersetzen und das erhaltene Sulfat durch Ammoniak und Kohlensäure in Natriumdicarbonat und schwefelsaures Ammoniak umzuwandeln. Viele Versuche zeigten, dafs die Zersetzung von schwefelsaurem Natrium durch Ammoniak und Kohlensäure ohne besondere Schwierigkeiten vor sich geht. Da die Löslichkeit von Natriumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur gering ist, so wird die Sättigung mit Ammoniak und Kohlensäure bei 34° vorgenommen, wo die Löslichkeit gröfser ist, als die von Kochsalz. Anstatt die Natriumsulfatlösung zuerst mit Ammoniak und dann mit Kohlensäure zu sättigen, kann auch von vornherein Ammoniumdicarbonat verwendet werden.

Da der eigentliche Kostenpunkt bei der LEBLANC-Sodafabrikation in der Darstellung der Schwefelsäure und des Sulfates selbst liegt, hat die Zersetzung des letzteren durch den Ammoniakprozefs für sich gar keinen Wert. Durch die von F. CAREY, H. GASKELL und F. HURTER in Widnes patentierte Erfindung gestaltet sich dies freilich ganz anders. Danach wird schwefelsaures Ammoniak beim Erhitzen mit Natriumsulfat vollständig unter Bildung von freiem Ammoniak und Natriumdisulfat zersetzt. Aus letzterem kann durch unmittelbare Einwirkung von Kochsalz wieder Natriumsulfat dargestellt werden, so dafs theoretisch gar kein Verlust an Schwefelsäure stattfindet. Es treten beim Einschlagen dieses Weges folgende Arbeiten zu dem gewöhnlichen Ammoniaksodaverfahren hinzu: Eindampfen der Natrium- und Ammoniumsulfat enthaltenden Laugen zur Trockne, dann das Erhitzen des Rückstandes nach Zugabe von Natriumsulfat, schliefslich das Zersetzen von frischem Kochsalze mit Natriumdisulfat.

Die Menge Wasser, welche bei der ersten Arbeit verdampft werden mufs, wird für 1 t Soda etwa 5,5 t betragen, was einem Verbrauche von etwa 1 t Kohle entspricht. Für die dritte Arbeit sollte 0,5 t Kohle genügend sein, so dafs die Kosten dieser beiden Behandlungen für Arbeit und Brennmaterial kaum 11—12 M. übersteigen werden. Der Wert der Salzsäure, welche für 1 t LEBLANC-Soda erhalten wird, ist nach Vf's. Ansicht auf etwa 48 M. anzusetzen. Wenn die Kosten der beiden oben genannten Behandlungen zusammen 12 M. ausmachen, so bleiben für die Durchführung der eigentlichen Reaktion noch 36 M., so dafs sicher noch ein bedeutender Gewinn erzielt werden kann.

Vf. glaubt, dafs diesem Prozesse eine bedeutende Zukunft bevorstünde, wenn nicht erneute

Versuche, aus Chlorammonium mit Magnesia freies Ammoniak und Chlormagnesium zu erhalten und aus letzterem Chlor und Salzsäure darzustellen, sich erfolgreich gezeigt hätten. Nach langjährigen Versuchen über Zersetzung von Metallchloriden kam Vf. im Jahre 1881 auf die Idee, letztere mit Metalloxyden zu mischen und der Einwirkung von Luft bei höherer Temperatur auszusetzen.

Seit 1882 ist die Firma PECHINEY u. Co. in Salindres beschäftigt, diese Idee besonders bei Magnesium- und Manganchlorid technisch zu verwerten. In Salindres ausgeführte Versuche lassen keinen Zweifel, dafs beim Erhitzen des durch Zufügen von Magnesia zu Magnesiumchlorid erhaltenen Magnesiumoxychlorides bei Luftzutritt mindestens die Hälfte des Chlors im Chlormagnesium als freies, natürlich mit Stickstoff verdünntes Chlorgas und die andere Hälfte als Salzsäure erhalten wird. Der Ammoniaksodafabrikant hätte also, um das Chlor aus dem Chlorammonium zu erhalten, für 1 t Soda etwa 5,5 t Wasser zu verdampfen und dann eine Mischung von 940 kg Magnesiumchlorid mit ungefähr 400 kg Magnesia bei Luftzutritt zu erhitzen, um Chlor für fast 1 t Chlorkalk und dazu mehr als 1 t Salzsäure (27 prozentig) zu erhalten. WELDON glaubt, dafs nach alle diesem die Tage der Leblanc-Sodafabrikation wohl gezählt sein werden.

WELDON bespricht in seinem Vortrage weiter neue Prozesse zur Darstellung von Chlor aus Salzsäure. Das jetzige WELDON'sche Verfahren giebt auch unter den besten Umständen nur $^1/_3$ des Chlores der Salzsäure als freies Chlor; das andere geht als Calciumchlorid verloren. Eine Methode, welche alles Chlor der Salzsäure nutzbar machen soll, ist ebenfalls bei PECHINEY & Comp. in Salindres in Ausarbeitung begriffen. Wie beim gewöhnlichen WELDON'schen Prozesse wird zuerst Manganhyperoxyd mit Salzsäure behandelt, so dafs man freies Chlor und eine Lösung von Manganchlorid erhält; dieselbe wird zur Trockne verdampft und in Berührung mit Luft erhitzt. Das Chlor des Manganchlorides wird als verdünntes Chlor erhalten, und der Rückstand besteht aus regeneriertem Mangansuperoxyd. Man erhält also hierbei dieselbe Menge konzentriertes Chlorgas wie beim alten WELDON'schen Verfahren und dazu noch die doppelte Menge verdünntes Gas. Die Kosten des Chlores für 1 t nach dem alten Verfahren dargestellten Chlorkalk belaufen sich nach Berechnungen des Vf.s auf etwa 115 M.; der neue Prozefs liefert 1 t Chlorkalk aus weniger als 1,5 t 27 prozentiger Salzsäure. Wenn der Wert dieser Säure auf 30 M. veranschlagt wird, so bleiben 119 — 30 = 89 M., um die Kosten des Eindampfens einer Chlormanganlösung, welche etwa 1,75 t Wasser enthält, und das Erhitzen einer Mischung von 0,75 t Chlormangan mit einer bestimmten Menge Mangansuperoxyd bei Luftzutritt zu decken. Es mufs ferner erwähnt werden, dafs bei diesem Regenerierungsverfahren gar kein Kalk gebraucht wird und der Verlust an Mangansuperoxyd wahrscheinlich noch geringer ist als beim alten Verfahren. Die Zersetzung des Chlormangans durch Sauerstoff geht erst dann zufriedenstellend vor sich, wenn letzteres über den Schmelzpunkt erhitzt ist. Um jedoch eigentliches Schmelzen zu verhindern und die Substanz in möglichst feiner Verteilung auf die Luft einwirken zu lassen, wird dieselbe mit Mangansuperoxyd gemischt; letzteres wirkt also nur als mechanisches Verteilungsmittel. Vf. glaubt, dafs PECHINEY die zuerst sehr grofsen Schwierigkeiten vollkommen überwunden hat, um diese Darstellung zu einer wirklich technisch ausführbaren zu gestalten.

Alle hier besprochenen Verfahren haben schon von vorn herein dem alten LEBLANC'schen Prozesse gegenüber den grofsen Vorteil, dafs sie gar keine Nebenprodukte irgend welcher Art liefern.

Die unzähligen Versuche, aus dem lästigen Sodarückstande den Schwefel zu regenerieren, sind alle ohne durchschlagenden Erfolg geblieben. Erst jetzt, wo der LEBLANC'sche Prozefs vielleicht seinem Ende zugeht, scheint ein Verfahren gefunden zu sein, bei welchem sowohl der Schwefel, als auch der Kalk regeneriert wird.

Das Calciumsulfid im Sodarückstande wird durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Wasser als Calciumsulfhydrat in Lösung gebracht. Diese Lösung wird gekocht, wobei reiner Schwefelwasserstoff entweicht und Calciumhydrat krystallinisch ausfällt: $CaH_2S_2 + 2H_2O = CaO_2H_2 + 2H_2S$ (H. v. MÜLLER und OPL). Der Schwefelwasserstoff wird nach Zumischung der richtigen Menge Luft zu Schwefel verbrannt. Über diese letzte Behandlung wurden in der Fabrik von CHANCE Versuche angestellt. Der Apparat war von CLAUS in London konstruiert und bestand aus einem mit porösem Materiale gefüllten Schachtofen, in welchem die Verbrennung der Mischung von Luft und Schwefelwasserstoff vorgenommen wurde. Die Gewinnung des Calciumsulfhydrates durch Behandeln des Sodarückstandes mit Schwefelwasserstoff ist in Rassuen in Südfrankreich in Verbindung mit LOMBARD's Methode zur Fällung von Dicalciumphosphat aus einer Lösung von Calciumphosphat in Salzsäure mit Calciumsulfhydrat in Anwendung. Vf. glaubt, dafs, wenn das krystallinische Kalkhydrat an Stelle gewöhnlichen Kalkes verwendet werden könne und die Umwandlung von Schwefelwasserstoff in Schwefel vollkommen gelinge, die Aufgabe, den Sodarückstand nutzbar zu machen, völlig gelöst sei.

Nach Ansicht des Referenten ist es jedoch kaum anzunehmen, dafs diese Erwartungen in Erfüllung gehen werden. H. v. MILLER hat einen zweiten Vorschlag gemacht, nach welchem die Zersetzung der Calciumsulfhydratlösung, anstatt durch Kochen, mit Kohlensäure vorgenommen werden solle. Wie es scheint, wäre dieses Patent, wenn das erste wirklich zufriedenstellende

Erfolge gäbe, kaum notwendig, da an Stelle des wertvolleren Calciumhydrates nur Carbonat erhalten wird und das Schwefelwasserstoffgas jedenfalls mit Kohlensäure verunreinigt sein wird. Ausführliche Versuche des Referenten haben gezeigt, dafs selbst nach sehr langem Kochen von Calciumsulfhydrat mit Wasser immer ein bedeutender Teil unzersetzt bleibt. (Pol. Journ. **255.** 168—172.)

Über das Deltametall, von A. Dick. Das Deltametall ist bekanntlich in der Hauptsache eine Legierung aus Kupfer, Zink und Eisen. Die Farbe gleicht der des 18 karatigen Goldes; die Legierung ist nicht magnetisch; das spez. Gewicht = 8,6; der Schmelzpunkt liegt bei 950° C. In gegossenem Zustande ist das Metall dünnflüssig, die daraus gegossenen Gufsstücke sind durchaus dicht; der Bruch zeigt ein sehr feines Korn. In Sand gegossene Gegenstände haben eine dem Schmiedeeisen gleiche Härte und können, wie dieses, bei Rotglut, geschmiedet und gewalzt werden, wodurch ihre Festigkeit bedeutend erhöht wird. Es ist nicht schweifsbar, läfst sich aber gut löten und bei starken Gegenständen leicht angiefsen. Diejenigen Deltalegierungen, welche dazu bestimmt sind, kalt verarbeitet zu werden, lassen sich wie Messing zu Drähten und Röhren ziehen und zu Blechen und Stäben walzen, während die zur heifsen Verarbeitung bestimmten Legierungen bei 700—800° C. äufserst geschmeidig werden, sie lassen sich nicht nur heifs walzen, sondern auch heifs ausstanzen und pressen. Die Festigkeitseigenschaften der Deltalegierungen sind durch folgende Angaben illustriert:

	Elastizitätsgrenze kg/mm	Bruchbelastung kg/mm	Verlängerung in Prozenten	Untersucht von
Deltametall Nr. 1 gewalzt	36,1	56,1	26,6	Unwin
Deltametall Nr. 1 in Sand gegossen	13,4	34,5	19,1	Kirkaldy
Deltametall Nr. 4 gewalzt	—	65,7	—	Unwin
Deltametall Nr. 4 in Sand gegossen	—	36,9	25,8	„

Aus Deltametall gezogener Draht von 0,7 mm Durchmesser ergab eine Bruchfestigkeit von 98,4 kg/mm, eine in Sand gegossene Kette mit Gliedern von 1,84 cm Durchmesser zerrifs bei einer Belastung von 32,6 kg/qcm und zeigte vor dem Bruche eine Verlängerung von 14 p. c. Der Preis des Deltametalles soll nur wenig höher sein als der des besseren Messings. In England werden daraus allerlei Hausgeräte und die verschiedensten Maschinenteile hergestellt. (Österr. Ztschr. **33.** 27.)

Versuche über das Verhalten verschiedener Eisenoxydbeizen gegenüber der Seide, von L. Liechti und W. Suida. Die in der Schwarzfärberei der Seide angewendete Eisenoxydbeize, sogen. Eisennitrosulfat oder salpetersaures Eisen, nicht zu verwechseln mit dem salpetersauren Eisen, welches auf Baumwolle verwendet und durch Sättigung von Salpetersäure mit metallischem Eisen erhalten wird, stellt man bekanntlich durch Oxydation von Eisenvitriol mit Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure her. Die Arbeit soll dabei derart geleitet werden, dafs die Salpetersäure nur zur Umwandlung von FeO in Fe_2O_3 dient und nicht als solche, d. h. Eisenoxyd sättigend, in der Beize bleibt. Andererseits soll die Oxydation eine vollständige sein, und das gebildete Sesquioxyd als mehr oder weniger basisches Sulfat sich vorfinden. Da nun in den praktisch verwendeten Eisenoxydbeizen sich oft ein mehr oder minder grofser Gehalt an Salpetersäure und Eisenoxydul vorfindet, so haben es die Vf. unternommen, derartige Präparate in Bezug auf ihre Dissociationsfähigkeit an und für sich sowie in Gegenwart von Seide zu untersuchen.

Sie stellten vorerst als Typen folgende Einzelheiten dar: 1. $Fe_2(SO_4)2{,}5OH$ von 30° B., 2. $Fe_2(SO_4)_2(NO_3)OH$ von 30,5° B. und 3. $Fe_2(SO_4)_2(OH)_2$ von 31° B. Durch Einlegen einer gewogenen Menge Seide in diese Lösungen, Waschen, Trocknen, Einäschern und Bestimmung des Eisens in der Asche wurden die Mengen Eisenoxyd festgestellt, welche sich durch Dissociation auf jener tierischen Faser fixiert hatten. Die Beize 3 liefert hierbei das günstigste Ergebnis und giebt an die Seidenfaser 12 p. c. Eisenoxyd ab im Vergleiche zu 8 p. c., welche aus der Beize 1 absorbiert werden. Es ist dies bei der grofsen Neigung dieser Verbindung, in noch basischere Salze zu zerfallen, vorauszusehen und steht ihrer praktischen Anwendung nur ihre zu geringe Haltbarkeit entgegen. Hingegen verhält sich merkwürdigerweise selbst die Beize 2 fast ebenso günstig wie Beize 3 und läfst 3 p. c. Eisenoxyd mehr auf der Seidenfaser fixieren als die Beize 1, obgleich die Basizität der Beize 3 eine gröfsere ist. Nur wiederholte praktische Versuche können jedoch darüber entscheiden, ob diese probeweise, nur durch einen Versuch abgeleitete Thatsache von praktischer Bedeutung ist, und ob den Seidenfärbern die Beize $Fe_2(SO_4)_2(NO_3)OH$ zu empfehlen ist.

Die meisten von den Vff. untersuchten Eisenoxydbeizen entsprachen der Formel $Fe_2(SO_4)2,5OH$ mit einem mitunter bedeutenden Gehalte an Salpetersäure und waren somit weit saurer als die Beize 1. Die letztere, wenn sorgfältig dargestellt, liefert übrigens gute Erfolge. Eine anerkannt vortreffliche Crefelder Eisenbeize zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung: Gesamteisen = 11,5 p. c., Eisen als Oxydul = 0,5 p. c., Schwefelsäure (SO_4) = 27,2 p. c., woraus sich die Formel $Fe_2(SO_4)2,7$ ableiten würde. Jedenfalls darf eine gute Eisenbeize weder neutral, noch so basisch sein wie die Beize 3. MOYRET empfiehlt in seinem Werke über Seidenfärberei die Beize 1; LIECHTI und SUIDA schliefsen sich ihm an.

Was nun den Einfluss des Eisenoxyduls in den Eisenbeizen anbelangt, so stellen die Vff. fest, dafs, je gröfser der Eisenoxydulgehalt, desto geringer die Dissociationsfähigkeit jener Beizen beim Verdünnen mit Wasser ist. Läfst ein von Oxydul freies Ferrisulfat bei starkem Verdünnen z. B. 30 p. c. Eisenoxyd ausscheiden, so giebt ein oxydulhaltiges Ferrisulfat, zu dessen Darstellung 30 p. c. weniger Salpetersäure verwendet wurden, zur Ausscheidung von nur 21 p. c. Eisenoxyd Veranlassung. Merkwürdigerweise finden nun aber die Vff., dafs die durch Gegenwart der Seidenfaser hervorgerufene Dissociaction dieselbe ist für die eisenoxydulhaltigen Eisenbeizen, wie für die davon freien.

In der Hauptrichtung, d. h. in Hinsicht auf industrielle Verwendung, würden demnach die unvollständig oxydierten Eisenbeizen keinen Nachteil mit sich bringen. Es liegt hierin ein gewisser Widerspruch, der jedenfalls durch neue Versuche noch zu lösen ist, ehe die oxydulhaltigen Beizen ganz zu verwerfen sind. Bis jetzt flöfsen die Dissociationsversuche, in blofser Gegenwart von Wasser vorgenommen, gröfseres Vertrauen ein, und sie raten den Vff. deshalb zum Gebrauche von oxydulfreier Beizen. Eine wenn nötig angesäuerte, sehr verdünnte Lösung der Eisenbeize soll mit rotem Blutlaugensalze keinen Niederschlag geben. (Mitteil. d. technol. Gewerbemuseums in Wien 1884. 55; Pol. Journ. **254.** 437—39.)

Inhalt: Albitzky, A., Brechungsvermögen des Kohlenwasserstoffes $C_{28}H_{30}$ 136; β-Dipropylakrylsäure 137. — André, G., Metallische Oxychloride 132. — Baelde, A., Feststellung des Zuckergehaltes der Sirupe 144. — Bailey, G. H., Vanadate der Amine 138. — Berlinerblau, J., Einwirkung von Chlorcyan auf Amidophenetol 141. — Bernhard, W., Bestimm. von Phosphorsäure in Eisenerz 145. — Berthelot und Werner, Bromsubstitutionen 131. — Bodenbender, H., Ermittelung des Invertzuckers 149. — Bouty, E., Elektrische Leitungsfähigkeit sehr verdünnter Salzlösungen 129. — Camerer, W., Stoffwechsel von fünf Kindern 144. — Chancel, G., und F. Parmentier, Hydrat des Chloroforms 138. — Chandelon, Th., Ausmittelung des Strychnins etc. 151. — Dabney, Ch. W., und B. v. Herff, Apparat zur Bestimm. von Stickstoff 145. — Dechant, J., Gang der Lichtstrahlen durch Glasröhren, die mit Flüssigkeit gefüllt sind 129. — Deherain, P. P., Kultur der Zuckerrübe 154. — Dick, A., Deltametall 159. — Divers, E., und T. Shimidzu, Magnesiumhydrosulfidlösung als Schwefelwasserstoffquelle 135. — Duclaux, E., Über Keimung 142. — Elliot, A. H., Anthracen aus Wassergasteer 155. — Forcrand, de Sulfite und Disulfite des Natriums 135. — Geissler, E., Prüfung des Pepsins 148. — Gerber, N., Untauglichkeit des Cremometers 143. — Gernez, D., Krystallin. Überhitzung des Schwefels 133. — Geuther, A., Schwefelverbb. 135. — Girard, A., Nahrungswert des Getreidekornes 143; Entw. der Nematoden der Zuckerrübe in Frankreich 154. — Guntz, Verbb. des Fluors mit den Metallen 132. — Guthrie, F. B., Löslichkeit gewisser Salze in schmelzendem Natriumnitrat 135. — Hager, H., Prüfung des Leberthrans 148. — Hanriot, Wasserstoffsuperoxyd 134. — Henry, L., Schmelzbarkeit in der Oxalsäurereihe 137. — Hilger, A., J. Mayrhofer und Röse, Mitteil. aus der Praxis 155. — Jäderholm, A., Methämoglobin 143. — Japp, F. R., u. S. C. Hooker, Einw. von Aldehyden und Ammoniak auf Benzil 138. — Jegel, R., Bieruntersuchung 152. — Joly, A., Sättigung der Phosphorsäure durch Basen 133. — Kayser, R., Mehluntersuch. 152. — Kellner, O., Verluste der Futtermittel beim Aufbewahren in Mieten 143. — Klein, J., Bildung des Tetraphenyläthans 139. — Kochs, W., Fleischpeptone 145. — Kolbe, H., Darstell. von Anthranilsäure 141. — Le Chatelier, H., Gesetze der Lösung 131. — Lenz, W., Unters. des Honigs 152. — Leplay, H., Dampfosmoseapparat 154. — L'Hote, L., Reinigung des arsenhaltigen Zinks 135. — Liebscher, G., Anbau der Zuckerrüben 154. — Liechti, L., und W. Suida, Verh. von Beizen gegen Seide 159. — List, E., Bestimm. von Glycerin im Wein 150. — Luginin, W., Verbrennungswärme einiger Subst. der Fettreihe 132. — Lunge, G., Verschied. kleine Mitteil. 152. — Maercker, M., Trocknung d. Diffusionarückstände der Zuckerfabriken 154. — Mayer, A., Milchanalysen 149. — Merz, Milchzuckerentwicklung 143. — v. Meyer, E., Wirkung des Chlorkohlensäureäthers auf die stickstoffhalt. organ. Verbb. 139. — Michael, A., und G. M. Palmer, Umwandl. von organ. Isocyanaten in Senföle 139; Einw. von phenylsulfins. Natrium auf Methylenjodid 141. — Mills, W., Ausscheid. der Oxalsäure durch den Harn 144. — Müntz, A., und V. Marcano, Perselt 138. — Needham, C. A., Der photograph. Platindruck 156. — Otto, R., und H. Damköhler, Disulfone 139. — Pasteur, Ernähr. ohne Mikroben 142. — Pellet, H., Direkte Bestimm. des Zuckers in der Zuckerrübe 150. — Pfeiffer, Th., Bestimm. des Harnstoffes 151. — Pickering, S. U., Isomere Modifikationen des Natriumsulfates 135. — Pinner, A., Zersetz. d. Benzonitrils mittels rauch. Schwefels. 141. — Poncy, C. de, Trenn. u. Best. des Methylalkohols 148. — Regnault, J., Konserv. d. Chloroforms 138. — Reinke, Unters. d. Kampecheholzextr. 152. — Riess, K., Abkömml. d. Kyanäthins 139. — Scheibler, C., Fehlerquelle des Apparates z. Bestimm. d. Kohlensäure 145. — Schestakoff, W., Nebenprod. von d. Darst. des Diallylcarbinols 137. — Schlagdenhauffen, Best. des Mangans 146. — Schmidt, E., Unters. von Most 154. — Schmitt, Ch. E., Kuh-, Ziegen- u. Schafbutter 144. — Schwackhöfer, F., Kalorimetr. Wertbest. der Brennmaterialien 155. — Thörner, W., Apparat zum Auffangen und zur direkten Analyse in Wasser gelöster Gase 129. — Tresh, J. C., Hedychium spicatum 145. — Van der Plaats, J. D., Bestimm. einig. Atomgewichte 137. — Vieth, P., Milchkontrolle 143. — Weigle, Th., Unters. v. Bromkalium a. Chlorgehalt 145. — Weldon, W., Sodaindustrie 157. — Werner, E., Gebromte Phenole 131. — Wiedemann, E., Colloide 141. — Wolpert, Verbesserung der Luft in Wohnungen 144. — Zillner, E., Verwesungsv. 142.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 9. **Chemisches** 4. März 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1—2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Bonetti, *Gröfste Dichte des Wassers.* Dieselbe liegt nach neueren Untersuchungen bei +4,01° C. und beträgt 1,000158 02, wenn die Dichte bei 0° gleich 1 gesetzt wird, also mehr als seither angenommen wurde. (Atti Acc. dei Lincei; Pol. Notizbl. **40.** 25.)

W. Ostwald, *Elektrochemische Studien.* 1. Die elektrische Leitungsfähigkeit der Säuren. (Journ. pr. Chem. **30.** 225—37. Dez. 1884.)

L. Olivier, *Verfahren zum Regulieren und Messen der chemischen Wirkung des Lichtes.* Die Intensität der verschiedenen Strahlen, welche wir von der Sonne empfangen, variiert jeden Augenblick an der Oberfläche der Erde; man hat deshalb bis jetzt noch nicht vermocht, die chemische Wirkung derselben zu regeln und ebenso wenig den Einfluſs genau festzustellen, welchen sie auf die Erscheinungen des Lebens üben. Aus demselben Grunde fehlt eine genaue Methode, um den chemischen Einfluſs des Lichtes bei denjenigen Operationen zu bestimmen, welche sich auf letzteren gründen, z. B. in der Landschaftphotographie kann man die richtige Zeit der Exposition nur durch Probieren finden. Dasselbe gilt von der Photographie mikroskopischer Objekte, Werken der Kunst etc.

Der Vf. hat diese Schwierigkeiten zu überwinden versucht, indem er eine Methode anwendete, deren Prinzip das folgende ist. Ist eine Strahlengruppe von bestimmter Spektralordnung gegeben, so müssen gleiche Mengen derselben auf die verschiedenen zu untersuchenden Substanzen einwirken, um die Resultate vergleichbar zu machen. Dies erreicht der Vf., indem er die Messung der Zeit bei Seite läſst und nur die mechanische Wirkung der Strahlen miſst. Hierzu benutzt er einen Radiometer und läſst das Licht bei allen seinen Versuchen während der Dauer einer immer gleichen Zahl von Umdrehungen wirken. Um die Umdrehungen leichter zählen zu können, ist eine der Platten des Radiometers mit einer roten Marke versehen und der Äquator der Glaskugel ist in Grade geteilt.

Soll bei photographischen Arbeiten die Einwirkung des Lichtes auf Silbersalze bei Gegenwart organischer Substanzen reguliert werden, so stellt man vor den photographischen Apparat ein Radiometer und umgiebt dasselbe mit Schirmen, welche nur aktive Strahlen auf die sensible Platte hindurchlassen. Diese Schirme bestehen am besten aus einer wässerigen Lösung von Alaun und ammoniakalischem Kupfersulfat. Mitunter ist es indessen schwierig, sie anzuwenden.

In einer späteren Abhandlung wird der Vf. eine ausführliche Beschreibung dieser Einrichtung bringen. Es wird nun die Zahl n der Umdrehungen bestimmt, welche das Radiometer während der Expositionsdauer macht, welche nötig ist, um ein gutes Bild zu erzeugen. Ist diese Zahl einmal festgestellt, so braucht man sich später um die Zeit gar nicht mehr zu kümmern. Man läſst das Licht in jedem Falle so lange wirken, bis das Radiometer n Umdrehungen gemacht hat, und erhält stets ein mit der ursprünglichen Platte identisches Bild. Um z. B. eine Reihe von Abbildungen in gleichem Formate photographisch zu reproduzieren, was der Gegenstand einer wichtigen Pariser Industrie

ist, fixiert der Vf. alle zu kopierenden Bilder auf derselben Stelle einer Mauer in gleicher Entfernung von der Dunkelkammer und läfst jedesmal das Licht so lange wirken, bis das Radiometer n Umdrehungen gemacht hat. Diese Zeit fällt sehr verschieden aus, denn je nachdem sich der Himmel verdunkelt oder wieder erhellt, wird die Bewegung des Radiometers langsamer oder schneller, die Lichtmenge aber, welche die Platte während n Radiometerumdrehungen erhält, bleibt immer dieselbe. Bei diesem Verfahren ist man von dem Zufalle ganz unabhängig, man arbeitet in jeder Jahreszeit und jeder Tagesstunde immer mit gleicher Sicherheit und erspart viel Arbeit und Platten. Der Vf. hat dieses Verfahren seit zwei Jahren praktisch erprobt und findet es für jede Art von Photographien, sei es Landschaft, Portrait, Mikrophotographie in gleicher Weise anwendbar.

Um die aktinischen Wirkungen der Strahlen zu messen, kann man sich ebenfalls mit grofsem Vorteile des Radiometers bedienen.

1. Man läfst eine Strahlengruppe von bestimmter Brechbarkeit successive in gleichen Mengen auf verschiedene sensible Substanzen einwirken, z. B. auf eine feuchte Collodium- und eine Bromsilbergelatineplatte. Der Grad der durch die Zersetzung des Silbersalzes bewirkten Undurchsichtigkeit wird bei beiden Platten sehr verschieden sein. Um das Verhältnis beider festzustellen, genügt es, wie JANSSEN (C. r. **92.** 821) gezeigt hat, die gewöhnlichen Methoden der Photographie dazu zu benutzen.

2. Man kann auch verschiedene Stellen einer und derselben photographischen Platte dem Lichte aussetzen und dasselbe während n, n', n'', n''' . . . Umdrehungen des Radiometers darauf einwirken lassen.. Durch die Photometrie erkennt man das Verhältnis der verschiedenen Wirkungen, und hieraus ergiebt sich das Verhältnis zwischen diesen Wirkungen und den entsprechenden Lichtmengen.

Wie man sieht, ist diese Methode nicht bloís für die Photographie von Interesse; der Vf. behält sich vor, die Bedingungen festzustellen, unter denen man sie zur Lösung gewisser Fragen der Photochemie und der Einwirkung des Lichtes auf die organischen Wesen benutzen kann. (C. r. **100.** 178—81. [19.*] Jan.)

A. Gawalovski, *Eine Modifikation des Zulkowsky'schen Axotometers.* (Ztschr. anal. Chem. **24.** 61—63.)

2. Allgemeine Chemie.

J. L. Andreä, *Die Dichte gesättigter Lösungen fester Körper in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.* Die Dichte von Lösungen fester Körper in Wasser ist schon vielfach untersucht worden, doch haben die betreffenden Autoren ihre Untersuchungen selten auf den gesättigten Zustand ausgedehnt. Der Vf. hat, um einen Anfang zur Ausfüllung dieser Lücke zu machen, Untersuchungen mit gesättigten Kochsalzlösungen bei verschiedenen Temperaturen angestellt, aus denen sich ergiebt, dafs die Dichte gesättigter Kochsalzlösungen mit steigenden Temperaturen abnimmt und fast eine lineare Funktion der Temperatur ist; sie fällt bei niederen Temperaturen ein wenig mehr als bei höheren.

Bezieht man dieses Ergebnis auf das Molekularvolum des Kochsalzes, so geht daraus hervor, dafs dieses in gesättigter Lösung bei steigenden Temperaturen wächst und sich einem bestimmten Werte nähert. (Journ. prakt. Chem. **30.** 305—12. Dezember 1884. Sneek.)

J. L. Andreä, *Eine Methode zur Bestimmung der Dichte in Wasser löslicher fester Körper.* Gewöhnlich bestimmt man die Dichte in Wasser löslicher Körper mittels solcher Flüssigkeiten, welche eine lösende oder eine andere Wirkung auf diesen Körper nicht ausüben. Ob dies wirklich zutrifft, ist in mehreren Fällen bezweifelt worden. Der Vf. benutzt eine Flüssigkeit, welche auf den festen Körper keine Wirkung ausüben kann, nämlich die gesättigte Lösung des Körpers selbst. Bezüglich der Ausführung des Verfahrens sei auf das Original verwiesen. (Journ. prakt. Chem. **30.** 312—15. Dez. 1884. Sneek.)

De Forcrand, *Über die Bildungswärme der Alkoholate.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **3.** 129—41. Sept. 1884; C.-Bl. 1883. 582 und vorige.)

De Forcrand, *Thermische Untersuchungen über die Glykolsäure und das Glyoxal.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **3.** 187—242. Okt. 1884; C.-Bl. 1884. 438. 245 u. vorige.)

De Forcrand, *Bildungswärme des Ammoniumsulfites und Ammoniumdisulfites.* Zuerst bestimmte der Vf. die Neutralisationswärme der schwefligen Säure durch Ammoniak zwischen 8 und 10°:

S_2O_4 (64 g in 4 l) + $2NH_4O$ (1 Äq. = 26 g = 2 l) . . . +12,70 cal × 2
S_2O_4 „ + NH_4O „ . . . +14,78 cal.

Hieraus berechnet sich für die Einwirkung eines zweiten Äquivalentes Ammoniak auf das zuerst gebildete Disulfit:

$S_2O_4.NH_4O$ verdünnt + NH_4O verdünnt . . . +10,62 cal.

Ein Überschufs von Ammoniak entwickelt immer sehr wenig Wärme:

$NH_4O.SO_2$ gelöst + NH_4O gelöst. . . . . +0,23 cal.

Neutrales Ammoniumsulfit. Man erhält dasselbe, wenn man eine sehr konzentrierte Lösung von reinem Ammoniak mit schwefliger Säure neutralisiert und die schwach alkalische Flüssigkeit abkühlen läfst, es scheiden sich farblose, voluminöse Krystalle von neutralem wasserhaltigen Sulfit, NH_4O,SO_2HO, ab. Die Lösungswärme dieses Körpers wurde gleich —2,68 cal bei +8° für 1 Äq. Salz gefunden (1 Tl. in 60 Tln. Wasser). Das neutrale wasserhaltige Sulfit giebt, wenn es mehrere Stunden lang in einem Wasserstoffstrome auf 130—140° erwärmt wird, sein Wasser ab; in diesem Zustande ist seine Lösungswärme gleich —0,77 cal bei +8° (1 Tl. in 60 Tln.) Wasser).

Hieraus berechnet sich:

$NH_4O.SO_2$ fest + HO flüssig = $NH_4O.SO_2.HO$ fest . . . . +1,91 cal
$NH_4O.SO_2$ fest + HO fest = $NH_4O.SO_2.HO$ fest . . . . +1,195 cal.

Da man die Bildungswärme der schwefligen Säure und des Ammoniaks kennt, so kann man aus den obigen Zahlen die Bildungswärme des neutralen wasserfreien Sulfites berechnen:

S fest + O_2 Gas + H_4 Gas + N Gas = NH_4O,SO_2 fest . . +107,72 cal
S Gas + O_2 Gas + H_4 Gas + N Gas = NH_4O,SO_2 fest . . +109,0 cal
SO_2 Gas + NH_3 Gas + HO Gas = $NH_4O.SO_2$ fest . . . +32,4 cal.

Ammoniumdisulfit, $NH_4O.S_2O_4$ *(Metasulfit.)* Dieses Salz scheidet sich in grofsen Krystallen aus einer Lösung ab, die man erhält, wenn man sehr konzentrierte Ammoniakflüssigkeit mit schwefliger Säure sättigt. Die Lösungswärme beträgt —3,19 cal für 1 Äq. bei 8° (1 Tl. Salz in 60 Tln. Wasser).

Hieraus berechnet sich die Bildungswärme:

S_2 fest + O_5 Gas + H_4 Gas + N Gas = $NH_4O.S_2O_4$ fest . . +150,0 cal
S_2 Gas + O_5 Gas + H_4 Gas + N Gas = $NH_4O.S_2O_4$ fest . . +152,6 cal
S_2O_4 Gas + NH_3 Gas + HO Gas = $NH_4O.S_2O_4$ fest . . + 40,0 cal.

Setzt man zu der Lösung des Metasulfites sogleich 1 Äq. Ammoniak, so erhält man.

$NH_4O.S_2$ (1 Äq. = 6 l) + NH_4O (1 Äq. = 2 l) = $2(NH_4O.SO_2)$ verd. . . . +10,37 cal.

Nach den oben gegebenen Resultaten müfste man +10,62 cal erhalten. Beide Zahlen stimmen gut miteinander überein, woraus sich ergiebt, dafs in den Lösungen das Metasulfit allein existiert, mit Ausschluſs eines wasserhaltigen Disulfites, wie es beim Natronsalze der Fall ist. In der That hat man ein wasserhaltiges Ammoniumdisulfit bis jetzt noch nicht dargestellt.

Es ist schwer, aus diesen Zahlen diejenige Wärme genau zu berechnen, welche bei der Verbindung von Sauerstoff mit Ammoniummono- und Ammoniumdisulfid zu Sulfit, Sulfat und Disulfit frei wird, da jene beiden Sulfide im festen Zustande noch nicht bekannt sind.

Man kann indessen einen genügenden Annäherungswert erhalten, wenn man von den Resultaten SABATIER's ausgeht:

N + H_4 + S_4 fest = NH_4S_4 fest . . . +34,53 cal
N + H_4 + S_5 fest = NH_4S_5 fest . . . +34,73 „
N + H_4 + S_8 fest = NH_4S_8 fest . . . +34,83 „

Das Monosulfid ist nur in gelöstem Zustande bekannt:

N + H_4 + S fest + Aq = NH_4S gelöst: +28,4 cal,

aber wenn man für dasselbe eine Lösungswärme annimmt, welche denen der drei Polysulfide (—4,1, —4,2 und —4,3 cal) nahesteht, z. B. —4,0 cal:

N + H_4 + S fest = NH_4S fest. . . . +32,4 cal,

und für das Disulfid:

N + H_4 + S_2 fest = NH_4S_2 fest. . . . +33,1 cal.

Mittels dieser Zahlen erhält man die folgenden beiden Reihen:

Disulfid, NH_4S_2	+ 33,1 cal
Metasulfit, $NH_4S_2O_5$	+150,0 „
Monosulfid, $N_2H_8S_2$	+ 64,8 „
Sulfit, $N_2H_8S_2O_6$	+215,4 „
Sulfat, $N_2H_8S_2O_8$	+282,2 „,

woraus sich berechnet:

Für O_5	gebunden durch	NH_4S_2 . . . $5 \times 23{,}4$ cal	zu $NH_4S_2O_5$
Für O_6	„	$N_2H_8S_2$. . . $6 \times 25{,}1$ cal	zu $N_2H_8S_2O_6$
Für O_2	„	$N_2H_8S_2O_6$. $2 \times 33{,}2$ cal	zu $N_2H_8S_2O_8$.

Analoge Messungen wurden mit den entsprechenden Kalium- und Natriumsalzen ausgeführt. Man erhielt:

Für die	Kaliumsalze	$5 \times 26{,}3$	$6 \times 28{,}4$ $2 \times 34{,}8$
„	Natriumsalze	$5 \times 25{,}7$	$6 \times 28{,}8$ $2 \times 32{,}7$.

Die für die drei Reihen geltenden Koeffizienten stehen einander also sehr nahe und wachsen nahezu in derselben Weise mit dem Grade der Oxydation. (C. r. **100**. 244 bis 247. [26.*] Jan.)

Berthelot und **Guntz**, *Über die gegenseitige Verdrängung von Fluorwasserstoffsäure und anderen Säuren.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **3**. 355—62. November 1884; C.-Bl. 1884. 303.)

Berthelot und **Guntz**, *Über die Gleichgewichte zwischen Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **3**. 362 — 68. November 1884; C.-Bl. 1884. 321.)

3. Anorganische Chemie.

Alfred Popper, *Über die Zersetzung wässeriger Lösungen von Unterchlorsäure und von Chlor im Sonnenlichte.* Chlorwasser, im Sonnenlichte entfärbt, sodann mit Kalilauge neutralisiert und schliefslich eingedampft, hinterläfst einen Salzrückstand, welcher aus $KClO_3$ und KCl besteht; $KClO_4$ ist darin nicht vorhanden. Die vorliegenden Versuche lassen es unentschieden, ob die Chlorsäure primär gebildet wird:

$$6Cl + 3H_2O = 5HCl + HClO_3,$$

oder ob zunächst, wenigstens teilweise, unterchlorige Säure und erst aus deren Kalisalz beim Eindampfen $KClO_3$ entsteht:

$$6Cl + 3H_2O = 3HCl + 3HClO$$
$$3KClO = 2KCl + KClO_3,$$

ein Vorgang, welcher, wie man sieht, auf das Endresultat ohne Einfluſs wäre. Nebenher läuft bekanntlich unter der Einwirkung des Lichtes die Zersetzung:

$$6Cl + 3H_2O = 6HCl + 3O.$$

In einer Lösung von Unterchlorsäure in Wasser entstehen im Lichte primär wesentlich Chlorsäure, Chlor und Sauerstoff:

$$3ClO_2 + H_2O = 2HClO_3 + O + Cl.$$

Kleine Mengen von Überchlorsäure entstehen nebenher auf Kosten der Chlorsäure und des Sauerstoffes in der Weise, daſs für jedes Molekül $HClO_4$ ein Molekül $HClO_3$ und ein Atom O weniger gebildet wird, als nach der obigen Gleichung entstehen sollte. Das frei gewordene Chlor wirkt dann sekundär auf Wasser im Sinne der beschriebenen Zersetzung: es entsteht nun Salzsäure und eine neue Menge von $HClO_3$ und O. Können Chlor und Sauerstoff frei entweichen, so wirkt selbstverständlich nur jener Teil des Chlors weiter auf Wasser ein, welcher in der Lösung absorbiert bleibt. Darauf sind die kleinen Mengen von Salzsäure zurückzuführen, welche gefunden wurden, wenn die Zersetzung in offenen Gefäſsen erfolgte. (Lieb. Ann. **227**. 161—80. Jan.)

A. Joly, *Einwirkung der Borsäure auf einige Farbstoffe.* Die Farbstoffe Helianthin, Tropäolin 00, Orange Poirrier Nr. 3 erleiden durch verdünnte oder konzentrierte Borsäure weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Sieden irgend welche Veränderung, setzt man aber eine Spur Salzsäure zu einer Borsäurelösung, welche durch einige Tropfen des

Farbstoffes gelb gefärbt war, so geht die Farbe sofort in Rot über. Durch dieses Verhalten kann man sich überzeugen, daſs in einer Boraxlösung die Borsäure gegenüber von 1 Äq. Natron durch 1 Äq. Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure vollständig deplaziert wird. Denn setzt man eine titrierte Lösung einer dieser Säuren zu einer Lösung, welche ein bekanntes Gewicht Borax enthält und durch einige Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Orange Nr. 3 oder Helianthin gelb gefärbt ist, so findet man, daſs die Farbe in Rot übergeht, sobald das in dem Salze enthaltene Natron durch 1 Äq. Säure gesättigt ist. Es folgt hieraus, daſs eine Borsäurelösung sich stärkeren Säuren gegenüber bei Gegenwart von Orange wie eine alkalische Lösung oder wie ein alkalisches Carbonat verhält, und eine Boraxlösung kann demnach wie ein Alkali titriert werden.

Umgekehrt kann man eine Boraxlösung benutzen, um Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure zu titrieren, und zwar besitzt sie im Vergleiche mit einer Lösung von Natron, Ammoniak oder Baryt den Vorteil, daſs der Titer sich unverändert erhält, ohne daſs das Gefäſs angegriffen wird. Allein der Borax ist wenig löslich in Wasser, und seine Lösungen reagieren immer wie schwach alkalische Flüssigkeiten. Der Vf. hat durch Titrieren das Gewicht des Borax bestimmt, welcher in 1 l einer bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Lösung enthalten ist und das Gewicht einer äquivalenten Natronmenge berechnet:

Temperatur	$NaO.2BoO_3+10HO$	$NaO.2BoO_3$	NaO(31)
0°	22,73	12,02	5,64
4°	26,26	13,94	6,55
11°	33,99	17,98	8,44
16°	42,78	22,62	10,62
20°	57,49	33,11	15,55
33°	106,82	56,48	26,53.

Die Schärfe des Farbenüberganges ist eine so groſse, daſs der Gebrauch von so verdünnten Lösungen nicht unbequem ist.

Auch alkalische Erden, z. B. Kalk, werden aus ihrer Verbindung mit Borsäure durch ein äquivalentes Gewicht einer starken Säure vollständig verdrängt.

Man löse in einem bekannten Volum titrierter Salzsäure ein ebenfalls bekanntes Gewicht eines Alkalierdborates und färbe die Lösung durch einige Tropfen des Farbstoffes rot; dann setze man soviel von einer titrierten Ammoniaklösung zu, bis die Farbe in Gelb übergeht. In diesem Momente ist die Salzsäure, welche nicht mit der alkalischen Erde verbunden ist, neutralisiert. Durch Vergleichung der verbrauchten Volume Alkali und Säure kann man leicht das Gewicht der in dem Salze enthaltenen Base berechnen. Ist das Borat wasserfrei, und hat man sich durch einen vorläufigen Versuch überzeugt, daſs es nur Borsäure und Kalk enthält, so ergiebt sich die Menge der Borsäure durch Differenz.

Das Phenolphtaleïn, welches durch starke Basen bei Gegenwart von starken Säuren und selbst von Essigsäure, einen scharfen Farbenübergang in Rot zeigt, kann zum Titrieren von Borsäurelösungen nicht benutzt werden. Setzt man die alkalische Lösung tropfenweise zu einer sauren, mit Phenolphtaleïn gefärbten Lösung, so wird die Flüssigkeit bald violett und allmählich dunkler. (C. r. **100**. 103—5. [12.*] Jan.)

L. Godefroy, *Über die Hydrate des Chromsesquichlorides.* Der Vf. bespricht die Darstellung und das Verhalten der Hydrate:

$$Cr_2Cl_6 + 20H_2O;\ Cr_2Cl_6 + 12H_2O;\ Cr_2Cl_6 + 8H_2O.$$

(C. r. **100**. 105—8. [12.*] Jan.)

A. Etard und **G. Bémont**, *Über die alkalischen Ferrocyanide und ihre Verbindungen mit dem Chlorammonium.* (C. r. **100**. 108—10. [12.*] Jan.)

Alex. Gorgeu, *Über das Kobaltoxydoxydul*, Co_3O_4. Vf. untersuchte diesen von Schützenberger (Lieb. Ann. **97**. 211) in krystallisiertem Zustande dargestellten Körper von neuem und giebt ein Verfahren, denselben in groſsen, meſsbaren Krystallen zu erhalten. (C. r. **100**. 175—77. [19.*] Jan.)

C. Vincent, *Über drei neue Verbindungen des Iridiums.* Das Iridiumchlorid, $IrCl_4$, verbindet sich mit den Chlorhydraten des Mono-, Di- und Trimethylamins. Diese drei Verbindungen hat der Vf. dargestellt und giebt dafür die Formeln:

$$2[N(CH_3)H_3Cl]IrCl_4;\ 2[N(CH_3)_2H_2Cl]IrCl_4 \text{ und } 2[N(CH_3)_3HCl]IrCl_4.$$

(C. r. **100**. 112—14. [12.*] Jan.)

R. Schneider, *Bemerkungen, das Atomgewicht des Wismuts betreffend.* (Journ. pr. Chem. **30**. 237—51. Dez. 1884. Berlin.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

E. Duclaux, *Einfluſs des Sonnenlichtes auf die Lebenskraft der Mikrobenkeime.* Das Sonnenlicht ist seit langer Zeit als einer der Hauptfaktoren der Hygieine angesehen worden, aber eine genaue Messung seines Einflusses in dieser Hinsicht war, solange man über die epidemischen Krankheiten so vage Vorstellungen wie früher hatte, unmöglich geblieben. Jetzt, nachdem die Rolle der niederen Organismen bei diesen Krankheiten erkannt worden ist und immer genauer festgestellt wird, ist es sowohl möglich, als auch wichtig, die folgende Frage einer Lösung entgegen zu führen.

Welchen Einfluſs übt die Sonne auf die Zerstörung der atmosphärischen Keime?

Vorläufige Versuche hatten dem Vf. gezeigt, daſs die Keime der aeroben Mikroben im allgemeinen widerstandsfähiger sind, als die anderen, und deshalb war es natürlich, die Untersuchungen mit jenen zu beginnen, und zwar zunächst mit den am besten bekannten, nämlich mit den vom Vf. in seinen Untersuchungen über die Milch beschriebenen *Tyrothrix*. Diese Wesen sind besonders wie die pathogenen Mikroben die Agenzien der Zerstörung der eiweiſs- oder stickstoffhaltigen Körper. Die eine Spezies *Tyrothrix Scaber*, welche in Liebig'scher Fleischbrühe und etwas weniger gut in Milch lebt, besitzt eine Form und eine Entstehungsart, durch welche sie immer leicht erkennbar ist.

Ein kleiner Tropfen von einer Kultur dieser Mikroben in Milch, genommen im Moment der Sporenbildung, wurde auf den Boden eines durch einen Baumwollpfropfen verstopften Kolbens gebracht. Der Tropfen verdampfte, und der Kolben wurde dann vierzehn Tage oder ein oder zwei Monate lang auf einer nach Süden gelegenen Mauer in die Sonne gestellt, und zwar im Sommer. Während dieser Zeit waren andere, ebenso präparierte Ballons in einen Wärmofen gestellt und darin bei zerstreutem Lichte und ungefähr derselben Temperatur, welche in der Sonne herrschte, aufbewahrt worden. Nach Beendigung des Versuches brauchte man nur in jeden Ballon einige Gramm eines passenden Infusum hineinzubringen, um diejenigen herauszufinden, in denen die Keime ihre Lebensfähigkeit bewahrt hatten.

Obgleich die ältesten Versuche des Vf.s schon drei Jahre früher angestellt sind, war doch in dieser langen Zeit keiner von den Ballons, die bei Abschluſs des Sonnenlichtes, aber in der Wärme, aufbewahrt waren, sterilisiert worden. Die Sporen von Tyrothrix Scaber widerstehen also im trocknen Zustande mindestens drei Jahre lang der Einwirkung der Luft bei einer tropischen Temperatur.

Anders verhielt es sich mit den in der Sonne aufbewahrten Kolben. Bei einer Versuchsreihe konnte nach vierzehntägiger Versuchsdauer im Monat August des vorigen Jahres noch keine Wirkung des Sonnenlichtes auf die aus einer Milchkultur stammenden Sporen nachgewiesen werden. Nach viermonatlicher Isolation zeigte sich eine Verzögerung in der Entwicklung der Keime, also eine Verminderung der Lebensfähigkeit der Sporen. Nach zwei Monaten waren von vier Ballons zwei sterilisiert. Mit Sporen aus Fleischbrühekultur war die Wirkung noch auffälliger. Von drei Ballons, die ebenso behandelt waren, wie die vorigen, war schon nach vierzehn Tagen der eine sterilisiert, von den anderen dreien zwei nach einem Monat und von noch anderen dreien alle nach zwei Monaten.

Diese Versuche zeigen klar den Einfluſs des Sonnenlichts, welcher mindestens 50mal so kräftig ist, als der der Wärme. Wenn es möglich wäre, auf in der Luft suspendierte Keime, welche allseitig vom Sonnenlichte beschienen werden, einzuwirken, so würde jenes Miſsverhältnis gewiſs noch viel merkbarer sein. Das Sonnenlicht ist hiernach ein hygieinisches Agens von groſser Wichtigkeit.

Eine andere interessante Thatsache, welche sich aus den obigen Versuchen erklärt, ist die, daſs die Keime eines und desselben Organismus verschiedene Lebensfähigkeit besitzen, je nach dem Medium, in welchem sie kultiviert sind. Die in Fleischbrühe kultivierten waren gegen die Einwirkung des Lichtes weniger widerstandsfähig, als die aus Milch, obwohl jene Flüssigkeit dem Anscheine nach für die Entwicklung des Pilzes günstiger war, als diese. (C. r. **100**. 119—21. [12.*] Jan.)

A. Bechamp, *Über den Ursprung der Mikrozymen und Vibrionen in der Luft, im Wasser und im Boden.* In einer neueren Arbeit (S. 142) spricht Duclaux von der Zerstörung der organischen Substanzen im Boden durch Mikroben als ein schon seit langer Zeit bewiesenes Faktum. Aus dem Gesamtinhalte der Note geht hervor, daſs die fraglichen Mikroben diejenigen sind, deren Keime Pasteur in der Luft entdeckt hätte. Über diesen Punkt beansprucht der Vf. die Priorität.

Er bemerkt zuerst, daſs das Wort „*Mikroben*" zuerst von Pasteur gebraucht worden ist, um damit die Mikroorganismen zu bezeichnen, welche nach seiner Ansicht von ihrem

Ursprunge an infektöser Natur in der Luft verbreitet und die Ursache ansteckender Krankheiten sind. Diese Mikroben, deren Vorhandensein PASTEUR in den erkrankten Organismen annimmt, sind nichts anderes als *Vibrionen*, kurz, das Wort Mikroben ist gleichbedeutend mit schädlichen Vibrionen, deren Keime von vorn herein in der Luft existieren sollen. Endlich nimmt man allgemein an, dafs in der Luft, im Boden, in den Wässern und auch anderwärts Mikroben, d. h. nicht schädliche, sondern nützliche Vibrionen vorhanden sind, deren Ursprung gleichfalls in der Atmosphäre zu suchen ist.

Ferner hat der Vf. sich ebenfalls der Hypothese von SPALLANZANI und BONNET angeschlossen, nach welcher die Keime der Organismen, die sich in den der Luft ausgesetzten Infusionen entwickeln, eine ganz universelle Verbreitung haben; schon vor PASTEUR hat er diese Hypothese benutzt, um den Irrtum der spontanen Entstehung der Organismen zu bekämpfen. Während PASTEUR vergeblich die vermeintlichen Keime der Vibrionen suchte, und einer seiner Schüler zugestehen mufste, dafs sie sich unserer Wahrnehmung entziehen, brachte der Vf. seine Arbeit über die Mikrozymen, welche er als organisierte Fermente beschrieb, die, indem sie gewisse Entstehungsstadien durchmachen, zu Vibrionen werden können. In den Comptes rendus von 1857 an findet sich die ganze Entwicklungsgeschichte der Mikrozymen. Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Kreide, die Kalksteine und den Thon hat der Vf. zum ersten Mal auf die Mikrozymen aufmerksam gemacht. In einer späteren Arbeit (1866) spricht er von der Rolle, welche die Kreide bei der Butter- und Milchsäuregärung spielt, und von den lebenden Organismen, welche dieselbe enthält. Nachdem er hierdurch bewiesen hatte, dafs die Mikrozymen der Kreide und der Ackererden wirkliche Fermente sind, verfolgte er den Gegenstand weiter und publizierte 1867 eine Arbeit unter dem Titel: „Von der Zirkulation des Kohlenstoffes in der Natur und von den Mittelgliedern dieser Zirkulation", welche er folgendermafsen resumiert:

„Kurz, bei allen Erscheinungen der Verwesung, welche LIEBIG *Eremakausie* nennt, kann man die Gegenwart von beweglichen Granulationen beobachten, welche den Mikrozymen analog sind, besonders findet man bei der Untersuchung von Ackerboden und mit Dünger gemischtem Erdreich eine Menge solcher Mikrozymen und mitunter auch wirklicher Bakterien, welche in ihrer Entwicklung höher stehen als die Mikrozymen; diese sind es, welche die organische Substanz des Düngers in Kohlensäure, Ammoniumcarbonat, kurz in Substanzen umwandeln, welche von den Pflanzen bei ihrer Vegetation als Nahrungsmittel aufgenommen werden; ihrem Einflufs ist es zuzuschreiben, dafs der Sauerstoff der Luft ohne Unterlafs die Oxydation der organischen Substanz im Boden bewirkt."

Zu jener Zeit hatte man so wenig eine Idee von der Bedeutung der Vibrionen bei der Verwesung der organischen Substanz, dafs noch PAUL THENARD, HERVÉ MANGON und andere Gelehrte diese Erscheinung der Oxydation des Eisenoxyduls zuschrieben.

Auch über die Nitrifikation hat der Vf. bereits zu jener Zeit Untersuchungen begonnen und spricht sich gelegentlich einer Arbeit von REISET „über den Ursprung des Gases bei der Alkoholgärung des Rübensaftes" folgendermafsen aus:

„DUMAS nimmt eine Salpetergärung an, und ich für meinen Teil habe stets da, wo sich Effloreszenzen von Salpeter in der Natur finden, Mikrozymen gefunden, welche denen in der Kreide analog sind."

Man wird sich erinnern, dafs zu jener Zeit derartige Mitteilungen noch mit Achselzucken aufgenommen wurden. Es steht fest, dafs PASTEUR bei seinen Untersuchungen Kreide benutzt hat, ohne eine Idee davon zu haben, dafs sie Mikrozymen enthält, und alles dies wurde später von DEHÉRAIN, MUNTZ und anderen bestätigt und auf die Entdeckungen von PESTEUR zurückbezogen!

Die Frage läfst sich jetzt folgendermafsen formulieren: sind die atmosphärischen Mikroben und Vibrionen ursprünglich in der Luft enthalten um von hier aus herabzusinken und in die Tiefen der Erde und der Gewässer einzudringen? oder sind die Mikrozymen und Vibrionen des Bodens, der Wässer und alles dessen was lebt, die Ursache derjenigen, welche in der Atmosphäre verbreitet sind? Die erste Ansicht vertritt PASTEUR, die zweite der Vf. Er fügt hinzu, dafs ursprünglich in der Natur keine Keime von Vibrionen, d. h. keine Mikrozymen vorhanden sind. Man findet sie in den unteren Schichten der Luft nur deshalb, weil sie mit dem Staube durch den Wind emporgeweht werden. Die Mikrozymen und die Vibrionen des Bodens und der Wässer haben keinen anderen Ursprung, als die Desaggregation der neozoischen und paläozoischen Gesteine, die Dejekte der Tiere und Pflanzen aller Art und die Verwesung ihrer Leichen. (C. r. **100.** 181—83 [19.*] Jan.)

Robert Warington, *Über die Nitrifikation.* (Forts. von **79.** 633.) Einige weitere Beweise, dafs die Nitrifikation durch einen Organismus bewirkt wird. Gegenwärtiger Stand der Nitrifikationstheorie. Untersuchungsmethode des Vf.s. Verteilung der Nitrifikationsfermente im Boden. Stickstoffhaltige Substanzen, welche der Nitrifikation unterliegen.

Einfluſs verschiedener Bedingungen auf den Prozeſs der Nitrifikation, und zwar 1. die Alkalinität der Lösung, 2. die Konzentration derselben, 3. Kalk und Menge der Nitrifikationsorganismen, 4. Tiefe der Lösung, 5. Verhältnis des organischen Kohlenstoffes. Die niedrigste Temperatur, bei welcher die Nitrifikation eintritt. Reduktion der Nitrate durch den Boden. Die Salpetersäure im menschlichen Harn. (Journ. Chem. Soc. **45**. 637—72. Dez. 1884.)

R. Wegscheider, *Spektroskopische Notizen über die Farbstoffe grüner Blätter und deren Derivate.* (Ber. Deutsch. Bot. Ges. **2**. 494—502.)

D. v. Welitschkowsky, *Beitrag zur Kenntnis der Permeabilität des Bodens für Luft.* (Arch. für Hygieine **2**. 483—98. Aus dem hygieinischen Instit. München.)

D. v. Welitschkowsky, *Experimentelle Untersuchungen über die Permeabilität des Bodens für Wasser.* (Arch. f. Hygieine **2**. 499—512. Hygiein. Instit. München.)

H. Dreser, *Histochemisches zur Nierenphysiologie.* (Ztschr. für Biologie **21**. 41—66. Physiolog. Instit. Breslau.)

E. Stadelmann, *Über die im Harne von Diabetikern vorkommende pathologische Säure.* Unter Bezugnahme auf die Arbeiten von KÜLZ (**84**. 553; **85**. 85) und MINKOWSKY (**84**. 406. 672) teilt Vf. seine Erfahrungen über die Pseudooxybuttersäure mit. Vf. stellte die fragliche Säure nach einer von ihm schon früher veröffentlichten Methode (**85**. 85) aus dem Harn durch Überführen in das Barytsalz, welches leicht rein zu erhalten ist, und Zersetzen des letzteren mit Schwefelsäure dar. Die Säure dreht stark links und bindet Brom nicht. Das gewonnene Zinksalz bildete schöne Nadeln, das Silbersalz (vgl. MINKOWSKY, l. c) ist sehr leicht zersetzlich unter Abscheidung schwarzer amorpher Flocken. Das Natronsalz krystallisiert in Hexaëder- und Sternform und ist hygroskopisch; auch das Kadmiumsalz bildet schöne sternförmige Krystalle.

Wenn man diese gereinigte primäre Säure für sich destilliert, so erhält man vorzugsweise ein bei 183—184° übergehendes Destillat, welches aus bei 71—72° schmelzenden Krystallen besteht. Die Elementaranalyse der Substanz selbst, als auch ihres Platindiammoniumsalzes führte zu der Formel der Crotonsäure, und zwar hat man es mit der der α-Crotonsäure zu thun.

Das Platindiammoniumsalz, ($C_8H_{22}N_4PtO_4$), krystallisiert in schönen Blättern und ist in Alkohol schwer löslich. Das Natronsalz der Crotonsäure krystallisiert in Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich und nicht hygroskopisch sind, während das Natronsalz der Oxybuttersäure auſserordentlich hygroskopisch ist. Das Silbersalz der Crotonsäure ist in Wasser unlöslich und amorph, erst bei längerem Erwärmen löst sich eine geringe Menge desselben, die dann langsam in eine krystallinische Form übergeht. Auf Grund der Kenntnis dieser Eigenschaft des crotonsauren Silbers gelingt es leicht, die Crotonsäure von der Oxybuttersäure zu trennen. In der sauer reagierenden wässerigen Flüssigkeit, die bei der Destillation der Oxybuttersäure entsteht, läſst sich stets Crotonsäure nachweisen. Es beweist dies, daſs die Oxybuttersäure schon bei 100° bei Abwesenheit von Schwefelsäure sich in Wasser und Crotonsäure spaltet, welche letztere sehr leicht mit Wasserdämpfen überdestilliert.

Gegenüber der Angabe von MINKOWSKY (l. c.) hat Vf. beobachtet, daſs bei der Destillation diabetischer Harne mit und ohne Schwefelsäure oder Weinsäure saure Destillate erhalten werden, in denen unzweifelhaft Crotonsäure sich befand. Daraus folgt, daſs beim Nachweise der Oxybuttersäure im Harn jedes starke Eindampfen der freien Säure zu unterlassen ist. (Ztschr. f. Biolog. **21**. 140—44. Heidelberg.)

C. Fr. W. Krukenberg und **Henry Wagner,** *Über Besonderheiten des chemischen Baues kontraktiler Gewebe.* (Ztschr. f. Biolog. **21**. 25—40. Chemisch-physiol. Laborat. d. Univers. Würzburg.)

J. Forster, *Notiz über den Einfluſs des „Aschehungers" auf den Tierkörper.* (Arch. für Hygieine **2**. 423—27.)

Woldemar v. Knieriem, *Über die Verwertung der Cellulose im tierischen Organismus.* (Ztschr. für Biolog. **21**. 67—139. Riga.)

N. P. Simanowsky, *Untersuchungen über den tierischen Stoffwechsel unter dem Einflusse einer künstlich erhöhten Körpertemperatur.* Aus den Versuchen ergab sich, daſs infolge der künstlich durch mehrere Stunden hindurch mittels heiſser Wasserbäder erhöhten Temperatur eines Tieres sich die Menge der stickstofffreien Produkte des Stoffwechsels nicht vermehrt. Die Menge der am Tage ausgeschiedenen stickstoffhaltigen Produkte bleibt entweder normal oder vermehrt sich nur in ganz geringem Maſse. (Ztschr. für Biolog. **21**. 1—24. Physiolog. Instit. München.)

J. Forster, *Beiträge zur Kenntnis der Kalkresorption im Tierkörper.* Nach einer Inaug.-Dissert. von J. BIJL. (Arch. für Hygieine **2**. 385—411. Sept. 1884.)

M. Filipow, *Zur therapeutischen Bedeutung von Sauerstoff und Ozon.* Aus des Vf.s Versuchen mit Einatmungen von reinem Sauerstoff läfst sich eine Beeinflussung des Pulses, der Respiration und der Temperatur nicht erkennen. Die Einatmung reinen Sauerstoffes verdient daher keinen Vorzug vor der Einatmung gewöhnlicher reiner Luft, auch nicht in Vergiftungsfällen mit Chloroform, Äthylalkohol, Schwefelwasserstoff oder Kohlenoxyd.

Ozon, in konzentriertem Zustande eingeatmet, erzeugte bei Hunden starke Reizung der Respirationsschleimhaut, Speichelabsonderung und Pulsverlangsamung, welche letztere Vf. als eine Reflexwirkung infolge Reizung der Nerven der Respirationsschleimhaut auffafst. Beim Menschen rief es jedesmal starken Husten und eine unangenehme Empfindung hervor, welche das fernere Einatmen des Gases unmöglich machte. — Nach längerem Einatmen verdünnten Ozons trat bei Menschen ein Wärmegefühl in der Brust auf, eine geringe Abstumpfung und Schläfrigkeit und unbedeutender Hustenreiz. — Eine Katze war unter Einwirkung verdünnten Ozons nach einiger Unruhe mehr still und schien schläfrig zu werden, jedoch gelang es nicht, auch durch einstündige Versuchsdauer das Tier zum Schlafen zu bringen.

Hiernach kommt Vf. zu folgenden Schlufsfolgerungen: 1. die Einatmung verdünnten Ozons kann nicht als einschläferndes Mittel, wie Binz es will, betrachtet werden; 2. die Einatmung von konzentriertem Ozon ruft eine starke Reizung der Schleimhäute hervor und ist deshalb für Menschen und Tiere schädlich, was mit der Beobachtung vieler früherer Forscher übereinstimmt; 3. die Aufnahme von Ozon ins Blut durch die Respirationsorgane ist, wie bisher, als unbewiesen zu betrachten. (Pflüger's Archiv **34.** 335, aus dem Laboratorium von Dogiel in Kasan; Med. C.-Bl. **23.** 45.)

C. Binz, *Die Wirkung ozonisierter Luft auf das Gehirn.* — Vf. kritisiert die obige Arbeit von Filipow. Er hält seine Angaben über die einschläfernde Wirkung ozonisierter Luft in vollem Umfange aufrecht. Die Schlufsfolgerung des Vf.s, dafs Einatmungen verdünnten Ozons nicht als einschläferndes Mittel zu betrachten seien, widersprächen den im Texte des Vf.s Arbeit mitgeteilten an Menschen und einer Katze gewonnenen Resultaten. Letztere bestätigten die Beobachtungen des Vf.s vielmehr, als dafs sie sie widerlegten. Dafs Filipow und Dogiel bei ihren Versuchspersonen keinen Schlaf, sondern nur eine geringe Abstumpfung und Schläfrigkeit beobachteten, führt Vf. auf Versuchsfehler zurück. Der Versuch gelingt nur, wenn die Personen bequem und lang gestreckt lägen, und wenn ihre Luftwege die Spuren Ozon ohne Reiz ertrügen. Die Versuchspersonen Dogiel's hätten aber gesessen und wären genötigt gewesen, ihre Aufmerksamkeit auf ein Thermometer zu lenken, welches sie in der Achselhöhle halten und vor dem Niederfallen hätten bewahren müssen. Aufserdem hätten sie Hustenreiz gehabt und wären demnach zur Anstellung des Versuches ungeeignet gewesen.

Die Behauptung, dafs die Aufnahme von Ozon ins Blut unbewiesen sei, entbehre jeder Begründung. Die Aufnahme sei bewiesen durch die auch von Dogiel beobachtete Wirkung auf das Nervensystem, wobei es gleichgültig sei, ob das Ozon als solches an die Gehirnzellen gelänge, oder ob es mit Blutbestandteilen eine im Gehirn als gelindes und flüchtiges Narcoticum wirkende Verbindung eingehe, was Vf. für das Wahrscheinlichere hält.

Hinsichtlich der therapeutischen Verwertung spricht Vf. die Vermutung aus, dafs wochenlanges Einatmen ozonreicher Luft für Zustände der Erregung des Gehirns und Rückenmarks von günstiger Wirkung sein könne. (Berliner kl. Wochenschr. 1884. Nr. 40; Med. C.-Bl. **23.** 45—46.)

W. Hesse, *Über Wasserfiltration.* Die Versuche lehrten Folgendes: 1. Komprimierte Watte, komprimierte Cellulose, Sand und Patentfilter bester Qualität liefsen alsbald Massen von Keimen durchtreten. Wenngleich das Verhältnis der in den verschiedenen Durchflufszeiten im Filtrat enthaltenen Keime zu den in der zugeleiteten Flüssigkeit vorhandenen nicht ziffernmäfsig festgestellt wurde, so war doch zu bemerken, dafs die Zahl der Keime im Filtrate wenigstens anfangs erheblich geringer war, und die grofsen Bakterienformen darin fehlten. (Asbestpulver ergab eine so geringe Filtratmenge, dafs sich Vf. nicht weiter damit beschäftigte.) 2. Tierkohle, Carbo Calcis (**84.** 876) und komprimierter Asbest hielten in der Regel anfangs alle Keime zurück. Erst nach Stunden und Tagen, und zwar nach Ablauf von $^1/_4$—3 l Flüssigkeit traten Bakterien durch das Filter, und zwar zunächst nicht etwa die feinsten und kleinsten, sondern gewöhnlich eine mit lebhafter Eigenbewegung begabte, meist zweigliedrig angeordnete kleinere Bakterie, welche die Gelatine in Fäulnis versetzte. Dieser Befund deutet darauf hin, dafs jene Keime weniger durch den Filtrationsvorgang fortbewegt waren, als vielmehr wesentlich sich selbständig durch das Filter hindurchgearbeitet hatten. Sobald einmal Keime durch das Filter gedrungen waren, nahm die Zahl und der Formenreichtum der Mikroorganismen im Filtrat in der Regel schnell zu. Mitunter schien schliefslich sogar das Filtrat keimreicher zu sein, als die zugeleitete Flüssigkeit, so dafs an eine Vermehrung der Keime innerhalb und an der unteren Fläche des Filters gedacht werden mufste (vgl. Robert Koch, Wasseruntersuchung, Repert.

analyt. Chem. **3.** 348). 3. Die Menge des Filtrates war anfangs um so geringer, und verminderte sich in der Folge um so schneller, je konzentrierter die auf das Filter gegebene Jauche war. 4. Am besten bewährte sich der Asbest, und zwar kam es bei diesem Stoffe viel weniger auf die Dicke der Schicht, als auf die Kraft an, mit welcher er zusammengepreſst wurde. Weitere Versuche erwiesen, daſs sich Asbest in der Weise komprimieren läſst, daſs er dauernd sämtliche Keime auf seiner Oberfläche zurückhält, gleichwohl aber dem Wasser den Durchtritt gewährt. (D. Med. Wochenschr. **11.** 71—73. Schwarzenberg in S.)

J. v. Fodor, *Mitteilungen aus dem hygieinischen Institute der Budapester Universität.* (Forts., vergl. **85.** 70.)

4. **S. Fischer,** *das Budapester Bier.*

5. **H. Schuschny,** *Pfeffer im Kleinhandel.* Die mikroskopische Untersuchung bei pulverisiertem Pfeffer erwies an den durch Alkohol aufgehellten Geweben in einigen Fällen die Anwesenheit von Spuren von Kayennepfeffer, in anderen Fällen das Vorhandensein von Holzfaser des Ingwers und anderer, nicht genauer zu bestimmenden Pflanzengewebe. Der *Alkoholextrakt* der geprüften pulverisierten Pfeffersorten blieb zumeist weit hinter den aus Pfefferkörnern frisch gewonnenen Mengen zurück. Gesunde Körner, frisch pulverisiert, ergaben 10,19—13,5 p. c. (auf lufttrocknen, pulverisierten Pfeffer bezogen), während 28 Proben des Handels 3,84—9,49 p. c., und nur zwei 10,25 und 12,01 p. c. Extrakt lieferten. Der Aschengehalt der Pfefferkörner betrug 3,72—3,75 p. c., derjenige der pulverisierten Proben des Handels 3,97—12,87 p. c.

6. **J. Steiner,** *Sodawasser.* Von 61 untersuchten Flaschen gaben 51 ein bleihaltiges und bloſs zehn bleifreies Wasser. Die aus einem Flascheninhalte erzielte Gesamtmenge betrug im Minimum 1,7 mg, im Maximum 6,14 mg Blei, und erwies es sich, daſs das Blei nicht bei der Fabrikation, sondern erst beim Austritte durch den Syphon vom Wasser aufgenommen wurde. Der Syphon einer Flasche bestand aus 43,6 p. c. Zinn und 56,4 p. c. Blei.

7. **D. Fuchs** und **J. Péchy,** *Die normale und Marktmilch in Budapest.* Der Trockenrückstand der zur Untersuchung gelangten Milch wurde in der Weise bestimmt, daſs 5 ccm Milch in einem kleinen tarierten Kolben mit kurzem und weitem Halse abgemessen, rasch und genau abgewogen, mit einem Tropfen Essigsäure versetzt, eingedampft, bei 100° C. bis zum konstanten Gewichte getrocknet und wieder abgewogen wurde. Zur Gewinnung des Fettes wurde der Rückstand mit einigen Tropfen Alkohol versetzt, mit Äther übergossen und am Rückfluſskühler eine halbe Stunde lang gekocht. Der Ätherextrakt wird in ein tariertes Platinschälchen gegossen und die Extraktion zwei- bis dreimal wiederholt. (Vff. kritisieren die optischen Proben, welche sie als unzuverlässig bezeichnen.) Der im Kölbchen von der Fettbestimmung verbliebene Rückstand wurde mit schwachem Alkohol am Rückfluſskühler dreimal extrahiert, der Zucker und etwas Salz enthaltende Alkoholextrakt erst getrocknet, gewogen, dann verbrannt und die Asche abermals gewogen. Das alkoholische Extrakt liefert nach Abzug dieser Asche die Menge des Milchzuckers, welche zur Kontrolle im mit Wasser verdünnten alkokolischen Auszuge mittels FEHLING'scher Lösung bestimmt wurde. Beide Methoden lieferten im Durchschnitte sehr genau übereinstimmende Zahlen, nämlich 4,21 (ohne Aschenabzug), und 4,18 p. c. durch Titrieren. Der von der Zuckerbestimmung im Kölbchen hinterbliebene Rückstand besteht aus Eiweiſsstoffen und in Alkohol löslichen Salzen. Um deren Gesamtgewicht repartieren zu können, wurde die Gesamtmenge der Asche aus ca. 10 g Milch ermittelt, aus letzterer nach Abzug der in Alkohol gelösten Salze das Gewicht der mit den Eiweiſsstoffen zurückgebliebenen Salze berechnet und wieder nach Abzug der letzteren vom Gesamtgewichte der in Alkohol unlöslichen Asche und der Eiweiſsstoffe das Gewicht der letzteren erhalten.

8. **S. Steiner,** *Das Brot im Kleinhandel.* Es fand sich in den untersuchten Brotproben ein sehr hoher Wassergehalt (im Mittel 42 p. c.; eine Probe 48,5 p. c., 21 Proben 47,5—40 p. c., 8 Proben 37—39,5 p. c., 2 Proben 35 p. c. Feuchtigkeit), und in 14 von 33 untersuchten Proben zum Teil ein sehr starker Alaunzusatz, welcher nach DUPRÉ bestimmt wurde. Die Menge erreichte im Maximum 4,9 g Alaun im Kilogramm Brot.

9. **S. Steiner,** *Essig.* Vf. ermittelte, daſs selbst der beste im Handel erhältliche Weinessig nicht aus reinem, sondern aus mindestens zur Hälfte mit Wasser versetztem Wein erzeugt oder mit weinsäurefreiem (Sprit-) Essig versetzt wird. Der in Deutschland gefundene künstliche Zusatz von reiner Weinsäure scheint in Budapest nicht betrieben zu werden. Echter Weinessig liefert viel Trockenrückstand und Asche; von den untersuchten Proben enthielten einige 2,4—1,77 p. c. Extrakt und 0,318—0,157 p. c. Asche, andere dagegen bloſs 0,03—0,07 p. c. Extrakt und Spuren von Asche; letztere Proben waren daher reiner Spritessig, obgleich häufig als Weinessig verkauft.

10. **A. Tury**, *Untersuchung einiger Mineralwässer.* Die Untersuchung erstreckte sich auf eine Anzahl der beachtenswertesten und teuersten, in- und ausländischen Jod- und Eisenwässer und führte zur Überzeugung, dafs die im Handel vorkommenden Mineralwässer dieser Art Etiquetten tragen, welche mit unverläfslichen Analysen versehen sind. (Fortsetzung folgt.) (Archiv f. Hygieine **2**. 432—48. Budapest.)

8. Technische Chemie.

U. Kreussler, *Neuere Erfahrungen über die Will-Varrentrapp'sche Methode der Stickstoffbestimmung nebst einigen Beobachtungen, betreffend die Methode von Kjeldahl.* In Bezug auf letzteren Gegenstand bemerkt der Vf., dafs die KJELDAHL'sche Methode, wie sich aus seinen Versuchen ergiebt, für die Analyse von Eiweifs- und ähnlichen Stoffen vollkommen geeignet ist, ja er ist geneigt, ihr in dieser Hinsicht nächst dem volumetrischen Verfahren die erste Stelle und eine kaum mehr bestrittene Überlegenheit gegen die von WILL-VARRENTRAPP anzuerkennen. (Landw. Vers.-Stat. **31**. 248—77.)

U. Kreusler, *Zur Bestimmung des Stickstoffes in Form von Amiden etc. mittels salpetriger Säure.* (Landw. Vers.-Stat. **31**. 277—94.)

U. Kreusler, *Verhalten einiger stickstoffhaltiger Substanzen gegen salpetrige Säure bei Siedehitze.* (Landw. Vers.-Stat. **31**. 294—312.)

U. Kreusler, *Zur Bestimmung der Salpetersäure nach Schlösing.* (Landw. Vers.-Stat. **31**. 312—18.)

F. Strohmer, *Über die Erkennung einiger fremder Farbstoffe in Rotweinen, Liqueuren und Konditorwaren.* Bei der Untersuchung gefärbter Nahrungs- und Genufsmittel ist bis jetzt auf die Oxyazofarbstoffe keine Rücksicht genommen worden.

Weifsweine und Liqueure, welche nur mit einem solchen Körper gefärbt sind, entfärben sich mit Zinkstaub und Ammoniak, oder auch mit alkalischer oder saurer Zinnchlorürlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch. Echter Rotwein wird bei der ersteren Behandlungsweise schmutziggelbgrün, bei der Behandlung mit Zinnchlorür blaugrau. Um den anwesenden Farbstoff zu ermitteln, verdampft man eine Probe (25 ccm) zur Trockne, nimmt mit 90prozentigem Alkohol den Farbstoff auf, verdampft die alkoholische Lösung wieder zur Trockne und behandelt den Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei die weiter unten genannten charakteristischen Farbenerscheinungen namentlich an den Rändern auftreten. Bei sehr extraktreichen Weinen ist die noch zu schildernde Wollprobe zu empfehlen. Bei der Untersuchung von Konditorwaren wird die gepulverte Probe mit 90—94prozentigem Alkohol extrahiert und der Auszug wie oben angegeben, behandelt. Sowohl in sehr extraktreichen gefärbten Weifsweinen, als auch in natürlichen Rotweinen, welche durch einen Zusatz dieser Körper geschönt oder nüanciert wurden, lassen sich die Oxyazofarbstoffe in obiger Weise nicht erkennen. In diesem Falle wird der Wein (50 ccm) bis ungefähr zur Hälfte abgedampft, so dafs aller Alkohol vertrieben ist; und in der rückständigen Flüssigkeit ungebeizte, reine weifse Schafwolle zehn bis zwanzig Minuten lang gekocht. Bei Liqueuren empfiehlt es sich, die Probe vorher mit Wasser zu verdünnen und etwas Weinstein behufs besseren Anfällens zuzusetzen.

Bei Anwesenheit von sehr geringen Mengen eines Oxyazofarbstoffes zeigt die Wolle nach dem Auswaschen mit Wasser folgende Färbungen:

Bei	Anwesenheit	von	Ponceau R: dunkelrot
Bei	„	„	„ RR: hellrot
Bei	„	„	Bordeaux B: bläulich bordeauxrot
Bei	„	„	„ R: rötlich
Bei	„	„	Crocein Scharlach: violettrot
Bei	„	„	Biebericher-Scharlach: desgl.

Konzentrierte Schwefelsäure färbt die gefärbte Wolle oder den alkoholischen Rückstand schön und feurig rot bei Anwesenheit von Ponceau R und RR, tief indigoblau bei Anwesenheit von Bordeau B, R und Crocein-Scharlach, und dunkelgrün, wenn Biebericher Scharlach vorhanden war.

Auch das Säurefuchsin läfst sich in der angegebenen Weise durch Wolle nachweisen. Dieselbe wird durch den Farbstoff violettrosa gefärbt. Konzentrierte Schwefelsäure entfärbt die Faser sehr leicht und zeigt dieselbe dann jene Nüance, welche man bei der nur mit reinem Rotweinfarbstoffe gefärbten Wolle (schmutzigbraun) erhält. Weine und Liqueure, die mit Säurefuchsin allein gefärbt sind, werden durch fixe Alkalien sofort ent-

färbt. Zinkstaub und Zinnchlorür entfärben die durch einen Oxyazofarbstoff gefärbte Wollfaser nur langsam. (Arch. für Hygieine **2**. 428—31. Wien.)

Kleine Mitteilungen.

Versuche mit basischen Ziegeln, von A. WASUM. Die Versuche ergaben, daſs Dolomit und Kalk kein Bindemittel erfordern, um haltbare Ziegel zu geben; Magnesit erfordert einen Zusatz von Thon, durch welchen übrigens auch Dolomit und Kalkziegel verbessert werden. Bei nicht zu unreinen Materialien ist ein Zusatz von 5 p. c. Thon recht gut zulässig. Die Magnesitziegel hielten sich unter allen Umständen am besten in der Luft. Der Einfluſs der Eisenoxydate ist, wie es scheint, schädlicher, als der von Kieselsäure, Phosphorsäure oder Manganoxydul. Die verwendeten Materialien hatten folgende Zusammensetzung:

	Magnesit	Dolomit
Magnesia	44,98	31,62
Kalkerde	1,69	20,19
Kieselsäure	0,13	1,07
Thonerde	0,84	0,09
Eisenoxydul	1,63	1,22
Manganoxydul	0,29	Spuren
Kohlensäure	50,57	45,35

	Kalkstein
Kohlensaurer Kalk	98,08
Unlöslicher Rückstand	1,07

(Iron **20**. Nov. 1884; Österr. Ztschr. **33**. 36.)

Krutt, ein von den Kirgisen bereiteter Käse, von W. LEUTNER. Die Bereitungsweise ist eine sehr einfache: Sauer gewordene, abgerahmte Milch wird mit Kochsalz versetzt, die Masse in einen Sack gethan und in der Jurte aufgehängt, bis die Molken abgeflossen, darauf wird der Sack mit seinem Inhalte auf dem Boden der Jurte noch mit Steinen beschwert, die Käsemasse aus dem Sacke genommen, daraus kleine Kugeln geformt, diese schlieſslich an der Sonne auf Matten aus Schilfgeflecht, welche von mehreren Fuſs hohen Stangen getragen werden, getrocknet, bis sie recht hart geworden. Nach einer anderen Bereitungsweise wird der von den Molken durch Erwärmen und nachheriges Pressen getrennte Käse mit Salz versetzt und dann in der Sonne getrocknet. Diese Bereitungsart soll eine schlechtere Sorte liefern.

Zum Gebrauche werden die Käsekugeln, der Krutt, in kleine Stücke zerschlagen, in Wasser aufgeweicht und dann genossen. Diese Art Speise hat einen recht salzigen Geschmack und einen für nicht kirgisische Geruchsorgane nichts weniger als angenehmen Geruch.

Das Pfund Krutt kostet je nach der Jahreszeit auf den Bazaren 4—8 Kopeken.

Die Stücke des Krutt, welche Vf. zur Untersuchung erhalten, waren von verschiedener Gröſse und Form, rund und länglich; die Stücke der einen Sorte (1) 25—35 g, die der anderen Sorte (2) 40—70 g schwer. Die Stücke der Sorte 1. waren sehr hart, gelblich, die der anderen von grauweiſser Farbe:

	Sorte 1.	Sorte 2.
Wasser	8,592 p. c.	10,1468 p. c.
Fett	1,3130	1,4535
Caseïn	78,6886 [1]	69,7407 [1]
Milchzucker	1,9340	0,8170
Salze	9,4624 [2]	17,8420 [3].

Die Asche bestand aus Kali, Natron, Magnesia, Kalk, Thonerde, Eisenoxyd, Phosphorsäure, Chlor und Kieselsäure. Die Asche der Sorte 2. enthielt Kieselsäure und Thonerde in unverhältnismäſsig groſsen Quantitäten.

[1] Aus dem Stickstoffgehalte berechnet.
[2] Kochsalz 8,01 p. c.
[3] Kochsalz 13,3441 p. c.

Wie aus den Bestandteilen des Krutt ersehen werden kann, ist derselbe ein Sauermilchkäse, welcher sehr wenig Fett und eine grofse Quantität Kochsalz, Thonerde und Sand enthält. Die beiden letzteren, Thonerde und Sand, stammen entweder von der Verwendung eines schlechten Kochsalzes her, oder aber wahrscheinlicher sind sie die Folge einer unreinlichen Bereitungsweise. (Pharm. Ztschr. f. Rufsl. **24**. 8—9.)

Die Verwendung von Süfsholz in der Bierbrauerei von R. KAYSER. Die Verwendung von Süfsholz in der Bierbrauerei scheint erst jüngeren Datums zu sein, da sich in der einschlägigen Litteratur keine sich darauf beziehenden Angaben vorfinden. Auch über die Zeit der Wirkung des Süfsholzes während des Brauvorganges oder über den Einfluſs desselben auf die Beschaffenheit des unter Süfsholzzusatz gebrauten Bieres finden sich keine eingehenden Angaben, mit Ausnahme einer Mitteilung von E. PRIOR (Erlaubtes und Verbotenes im Bayerischen Brauwesen S. 20), in welcher die Anschauung DRAGENDORFF's, dafs das Süfsholz als Klärmittel wirkt, bestätigt wird. Um über die Bedeutung des Süfsholzes in der Brauerei ins Klare zu kommen, wurde im Laboratorium des Bayerischen Gewerbemuseums eine Reihe von Untersuchungen und Versuchen ausgeführt, deren Resultate, soweit sie von allgemeinerem und nicht speziell chemischem Interesse sind, im Nachstehenden angeführt sind. Die Bestandteile des Süfsholzes, welche hier in Betracht kommen, sind: Glycyrrhizin oder Glycyrrhizinsäure, welche im Süfsholze in Form von Salzen vorhanden ist; von diesen Salzen zeichnen sich besonders ein Kalium- und ein Ammoniumsalz durch intensiv süfsen Geschmack aus; Zucker, als Traubenzucker vorhanden; stickstoffhaltige Körper von nicht näher gekannter Zusammensetzung, welche in Verbindung mit Pektinstoffen die erwähnte klärende Wirkung ausüben. Die Untersuchung ergab, dafs von 32,8 p. c. in Wasser löslichen Bestandteilen einer Süfsholzprobe 5,7 p. c. auf Glycyrrhizin, 7 g auf gärungsfähigen Zucker kommen. Ein vergorener wässeriger Auszug wurde dazu verwendet, um den Grad von Süfsigkeit zu bestimmen, welche die in denselben ruhenden glycyrrhizinsauren Salze verursachen, und ergab es sich, dafs der vergorene wässerige Auszug von 2 g Süfsholz noch im Stande ist, einem Liter Wasser den charakteristischen süfsen Geschmack des Süfsholzes zu verleihen. Gegenversuche, welche mit Lösungen von weifsem Kandiszucker angestellt wurden, ergaben, dafs 1 kg Süfsholz den gleichen Süfsigkeitswert besitzt wie $8^1/_2$ kg Kandiszucker; 1 kg Glycyrrhizin entspricht sonach in runder Zahl 140 kg Kandiszucker; da nun das Glycyrrhizin nicht wie Kandiszucker durch die Gärung in Weingeist und Kohlensäure zerlegt, sondern unverändert in der damit versetzten Flüssigkeit vorhanden bleibt, macht ein Zusatz von 1 kg Süfsholzwurzel zu 500 l Würze das erzielte Bier um etwa soviel süfser, als wenn letzterem $8^1/_2$ kg Kandiszucker zugesetzt worden wären. Vergleichende Proben, welche mit Bier ohne und mit vergorenem Süfsholzauszuge in den entsprechenden Mengenverhältnissen ausgeführt wurden, bestätigten das Gesagte. Es ist sonach das Süfsholz in der Bierbrauerei nicht nur als Klärmittel etwa wie Hausenblase, sondern auch in hervorragendem Mafse als Malzsurrogat zu betrachten. (Mitt. des bayer. Gewerbemuseums; Ind.-Bl. **22**. 54.)

Über die Einwirkung verdünnter Säuren auf Flaschenglas, von E. EGGER. In einer Schaumweinfabrik trübten sich alle Weine, welche in die Flaschen einer neuen Lieferung gefüllt waren. Verf. prüfte daher das Verhalten verschiedener Flaschen gegen verdünnte Weinsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure und fand, dafs in einigen der Säuregehalt in kurzer Zeit erheblich abnahm. Die Untersuchung des Glases von zwei schlechten (I und II), zwei mittelmäfsigen (IV, resp. V) und zwei ziemlich guten Flaschen (III, resp. VI) ergab die folgende Zusammensetzung:

Versuch	SiO_2	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	Mn	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
I	53,15	13,14	Spuren	14,69	0,84	14,83	3,21
II	52,90	12,85		15,88	0,95	14,27	3,16
III	56,34	11,34		16,05	1,15	11,44	3,46
IV	55,02	12,11		16,21	1,04	12,11	3,59
V	62,95	6,80		16,72	1,80	9,26	1,40
VI	57,16	11,79		11,79	0,90	15,41	2,72

Ein gutes Glasgemenge soll soviel Kieselsäure enthalten, dafs sich das fünf- bis sechsfache Alkalisilikat und die einfachen oder noch besser die zweifachen Silikate der anderen Oxyde bilden können: für die Thonerde wäre aber wohl immer das dreifache Silikat anzunehmen, welches in der Weifsglühhitze erweicht. Dabei mufs eine genügende Menge amorpher Silikate vorhanden sein, um gegen Entglasung zu sichern. Bei keiner der untersuchten Flaschenproben ist die vorhandene Kieselsäure zur Herstellung von Verbindungen ausreichend, welche eine völlige Wider-

standsfähigkeit des Glases gegen saure Flüssigkeiten gewährleisten. (Archiv für Hygieine 2. 68—74.)

Untersuchungen zur Kanalisation, von J. SOYKA. 3. Abhandlung. *Die Selbstreinigung des Bodens.* Durch die Versuche des Vf's. ist gezeigt worden, dafs es in der That auch eine Selbstreinigung des Bodens giebt, die jedoch an gewisse Bedingungen geknüpft ist und die der Vf. folgendermafsen resümiert.

1. Vor allem gehört hierzu ein geeigneter Boden, der eine Filtration überhaupt ermöglicht, der aber doch nicht so durchlässig ist, dafs die Flüssigkeit den Boden zu rasch durchdringt und zu wenig von derselben innerhalb der Bodenporen zurückbleibt. Der Boden mufs also neben der Absorptionsfähigkeit auch eine gewisse Wasserkapazität besitzen, um die genügenden Mengen der Flüssigkeit in sich zurückzuhalten, andererseits aber auch genügend Luft enthalten, um die Oxydationsvorgänge zu ermöglichen; es gilt dies besonders vom Kiesboden. Beim Torf ist die Bedeutung der Luft nicht so evident, da vielleicht bei der grofsen Wasserkapazität und der starken Quellung alle Luft ausgetrieben wird. Eine Zersetzung erfolgt hier auch, scheint auch ziemlich rasch einzutreten, nur ist hier Rücksicht zu nehmen auf den langsamen Abflufs, den die Flüssigkeiten aus demselben nehmen.

2. Wesentlich scheint auch ein Wechsel in der Durchfeuchtung zu sein, weshalb gerade bei der intermittierenden Filtration die besten Resultate zu erreichen sind. Hierbei ist darauf zu achten, dafs die Intermission auch wirklich ihren Zweck erfülle, dafs hierdurch genügend Zeit gewährt wird zur Beendigung des Prozesses, so dafs die neu zugeleitete Flüssigkeit mit die Aufgabe übernehmen kann, die gebildeten Zersetzungsprodukte bereits wieder auszulaugen. Sonst kann ja leicht der Fall eintreten, dafs die absorbierten, und nicht genügend zersetzten Stoffe sich allmählich kumulieren und zur Übersättigung, zur Insuffizienz des Bodens führen.

3. In dritter Linie giebt es Bedingungen, die in der zu reinigenden Flüssigkeit selbst liegen. Ihre Konzentration mufs eine entsprechend geringe sein. Nicht blofs, dafs durch eine gröfsere Konzentration die Zersetzungsvorgänge verzögert und in der Weise erschwert werden, dafs die Intervalle, in denen die Filtration vorgenommen wird, gröfsere sein müssen, soll nicht alsbald eine Sättigung und Übersättigung des Bodens eintreten; es kann durch eine zu grofse Konzentration die Umwandlung vollständig aufgehoben werden.

Man gelangt auf grund dieser Thatsachen und der daran sich knüpfenden Erwägungen zu einer beruhigenden Auffassung jener Gefahren, die vielfach als dem Boden von der Kanalisation drohende hingestellt wurden. Die Bedenken, dafs der Kanalinhalt durch die angeblich nie ganz dicht zu konstruierenden Kanalwandungen in den Boden versickern könne, werden rasch behoben, wenn man erwägt, welch geringe Quantitäten durch diese Wand hindurch zu gehen vermögen und in welch grofser Verdünnung sie in den Boden gelangen, so dafs man mit voller Zuversicht behaupten kann, sie werden von dem Boden in kurzer Zeit vollständig mineralisiert, umsomehr, als infolge der notwendiger Weise bald erfolgenden Verstopfung der Poren die allenfalls durchsickernden Quantitäten immer geringer werden.

Damit stimmen auch die Versuche WOLFFHÜGEL's (Ztschr. f. Biol. 11.) über den Grad der Verunreinigung, den der unterhalb der Siele befindliche Boden zu verschiedenen Zeiten zeigt, überein. Die Bodenverunreinigung unterhalb der Kanäle war eine weit geringere, als in der Nachbarschaft von cementierten Abtrittgruben, zeigte aber zudem noch nach Ablauf mehrerer Jahre eine höchst bedeutende Verminderung. Und so erklärt sich auch, dafs ein verunreinigter Boden im Laufe der Zeit, wenn sich an ihm jene hier angegebenen Bedingungen erfüllen, wieder nahezu vollkommen saluber werden kann.

Diese Gefahr des Durchsickerns an und für sich mufs auch deshalb in die richtigen Schranken gewiesen werden, als infolge der stetigen Bewegung der Kanalflüssigkeit der Austritt der Flüssigkeiten behindert wird. Vf's. seinerzeit aufgestellte Behauptung, der Kanalinhalt werde auch schon deshalb, weil er in fortwährender Bewegung ist, weniger hindurchsickern lassen, wie man dies an den nur lose verbundenen Wasserleitungsrinnen am Lande genug sieht (SOYKA, Kritik der gegen die Schwemmkanalisation erhobenen Einwände. Hygieinische Tagesfragen I. München 1880. 48), hat durch die Untersuchungen WIBEL's (Die Änderung der osmotischen Erscheinungen und Gesetze durch die strömende Bewegung der Flüssigkeiten. Separatabdr. aus den Abhandl. des naturwissenschaftl. Vereins von Hamburg-Altona 7. Abt. 2. 1883) ihre experimentelle Bestätigung gefunden.

WIBEL gelangt auf grund seiner Versuche, welche die Exosmose ruhender und strömender Kochsalzlösungen durch Membranen wie durch poröse Platten und durch Kombinationen beider behandeln, zu dem Resultate, dafs die strömende Bewegung der Sielflüssigkeiten in den Kanälen die Exosmose (Ausschwitzungen) der in ihnen gelösten Bestandteile in sehr erheblichem Grade vermindert oder fast ganz aufhebt. Ja, mit Rücksicht auf die in den Sielen herrschende Stromgeschwindigkeit und auf den meist in erheblichem Grade vorherrschenden äufseren Überdruck glaubt er behaupten zu müssen, eine richtige Konstruktion der Siele vorausgesetzt, dafs die Siele lediglich aufsaugend, nicht ausschwitzend wirken.

Eine derartige Ausschwitzung, also auch Bodeninfektion durch dieselbe, wie sie schon durch mancherlei andere Erfahrungen und Untersuchungen bestritten worden ist, erfolgt deshalb gar nicht, oder nur in sehr geringem Grade, weil gemäfs den Gesetzen der Osmose bei strömenden Flüssigkeiten die Exosmose (Ausschwitzung des Sielinhaltes) so gut wie ganz aufgehoben wird, und zwar um so vollkommener, je gröfser die Stromgeschwindigkeit in den Sielen, und je gröfser der äufsere Überdruck ist.

Durch diese Reihe von Beobachtungen, Untersuchungen und Experimenten glaubt Vf. gezeigt zu haben, dafs in der Kanalisation, wenn sie von richtigen Prinzipien ausgeht, und in jener technischen Vollendung, wie sie heute erzielbar ist, ausgeführt wird, keineswegs eine schädliche Institution für unsere Städte zu erblicken ist, dafs die hygieinischen Vorteile, die ihr zugeschrieben werden, keineswegs geleugnet werden können, am allerwenigsten aber, dafs sie sich etwa in das Gegenteil umkehren, sondern dafs die etwaigen Nachteile, die durch sie erwachsen können, entweder in mangelhafter Ausführung und Handhabung der bestehenden Einrichtung bestehen, oder aber von so untergeordneter Bedeutung und so leicht zu beheben sind, dafs dieselben gegenüber den mannigfaltigen hygieinischen, ästhetischen und mitunter auch ökonomischen Vorteilen nicht in die Wagschale fallen. (Arch. f. Hygieine **2**. 281—317.)

Darstellung von Dinitrophenolsulfosäure, von Beyer und Kegel. (D. P.) Kocht man das aus phenolparasulfosaurem Kalium erhaltene mononitrophenolparasulfosaure Kalium mit verdünnter Salpetersäure bis zur aufhörenden Gasentwicklung, so erhält man ein in saurer Lösung gelb gefärbtes Salz:

$$C_6H_3.OH.SO_3K.NO_2 + NO_3H = H_2O + C_6H_2.OH.SO_3K.(NO_2)_2.$$

Denselben Farbstoff erhält man auch beim Kochen von phenolparasulfosaurem Kalium mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4.OH.SO_3K + 2NO_3H = 2H_2O + C_6H_2.OH.SO_3K.(NO_2)_2.$$

Phenolorthosulfosaures, resp. mononitrophenolorthosulfosaures Kalium liefert bei gleicher Behandlung einen isomeren, ziemlich ebenso färbenden Farbstoff, welcher jedoch leichter in Wasser löslich ist. Denselben Farbstoff erhält man aus phenoldisulfosaurem Kalium beim Kochen mit mäfsig verdünnter Salpetersäure.

An Stelle der angeführten Kalisalze kann man auch sämtliche anderen Salze obiger Phenolsulfosäuren, wie Natron-, Magnesia-, Kalk- u. a. Salze anwenden; statt der freien Salpetersäure kann selbstverständlich auch ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure treten. Endlich können obige Phenolsulfosäuren ungetrennt einzeln oder gemischt verwendet werden, um gleiche Farbstoffe zu erzielen. Statt mit verdünnter Salpetersäure zu kochen, kann man die Phenolsulfosäuren, resp. ihre Salze, mit stärkerer Salpetersäure, resp. einem Salpetersäuregemische, behandeln und dann erst zur Vollendung der Reaktion höher erhitzen.

Da Diazobenzolparasulfosäure beim Kochen mit Wasser in Phenolparasulfosäure übergeht, so liefert dieselbe beim Kochen mit Salpetersäure und Wasser selbstverständlich denselben Farbstoff, wie Phenolparasulfosäure, die von der gewöhnlichen Anilindisulfosäure sich ableitende Diazobenzoldisulfosäure denselben Farbstoff, wie Phenoldisulfosäure. 100 kg mononitrophenolparasulfosaures Kalium werden z. B. mit einem Gemische von 100 kg Salpeter, 100 kg Schwefelsäure und 500 l Wasser bis zum Aufhören der Gasentwicklung gekocht und heifs filtriert; der Farbstoff wird durch Auskrystallisation gewonnen. Oder 100 kg phenolparasulfosaures Kalium werden mit 168 kg Salpeter, 200 kg Schwefelsäure und 500 l Wasser wie oben behandelt.

Dinitroorthosulfosaures Kalium krystallisiert beim Erkalten nur unvollständig aus. Der in Lösung bleibende Rest wird deshalb durch Eindampfen nach teilweiser Neutralisation oder durch Ausfällung der Schwefelsäure mit überschüssigem Chlorbarium durch Zusatz von Natronlauge als schwer lösliches Barytsalz gewonnen, das durch Umsetzung mit Kalium- oder Natriumsulfat in die entsprechenden Alkalisalze übergeführt wird. (Pol. Journ. **254**. 356.)

Herstellung von schmiedbarem Ferronickel und Ferrokobalt. (D. P.) Die Fonderie de Nickel et méteaux blancs in Paris will zur direkten Gewinnung von schmiedbarem Ferronickel und Ferrokobalt Rohsteine entweder unmittelbar verwenden, oder zunächst durch Zusammenschmelzen entsprechender Mengen von Nickelkobalt und Chromerzen ein für das jedesmalige Endmetall besonders geeignetes Ausgangsprodukt herstellen. Bei dem Zusammenschmelzen dieser Erze darf jedoch derjenige Hitzgrad, bei welchem ein Abscheiden des Eisens eintreten würde, nicht ganz erreicht werden. Diese Zwischenstufen, resp. die Rohsteine selbst, werden in einem geeigneten Tiegel oder Ofen mit Ferrocyankalium und Mangansuperoxyd zusammengeschmolzen; beim Abstiche wird dann noch eine geringe Menge Aluminium hinzugefügt. Je nach der Beschaffenheit, welche für das Endprodukt angestrebt wird, und je nach dem ursprünglichen Eisengehalte der Erze kann von vornherein eine gröfsere oder geringere Menge von Schmiede-

oder Gufseisen zugesetzt und dadurch ein mehr oder minder weiches und schmiedbares, resp. auch ein härteres Metall erzielt werden.

Verwendet man z. B. eine Legierung von 70 p. c. Nickel und 30 p. c. Eisen mit ganz geringem Schwefelgehalte, so nimmt man für die Schmelzmasse 71,9 Tle. Nickelschmelze, 12 Tle. Mangansuperoxyd, 16 Tle. Ferrocyankalium und 0,1 Tl. Aluminium. Benutzt man dagegen einen Nickelrohstein von etwa nur 25 p. c. Reingehalt mit 64 p. c. Eisen und 11 p. c. sonstigen Beimischungen, so stellt man das Schmelzgut am geeignetsten aus 82 Tln. Nickelschmelze, 8 Tln. Mangansuperoxyd und 10 Tln. Ferrocyankalium zusammen.

Die durch das beschriebene Schmelzverfahren gewonnenen Legierungen sollen sich durch vollkommene Schmiedbarkeit und besonders auch dadurch auszeichnen, dafs sie diese Eigenschaft selbst nach einem zweiten Umschmelzen vollständig behalten und somit einerseits gleich schmiedbare Barren erzeugt und andererseits alle Abgänge und mifslungenen Arbeits-, resp. Gufsstücke, wieder verwertet werden können. (Pol. Journ. **254.** 174.)

Mentholstifte (Migränestifte), von LEUKEN. Um die Migränestifte billiger liefern zu können, werden dieselben häufig nicht aus reinem Menthol, sondern mit einem Zusatze von Thymol hergestellt. Äufserlich ist eine solche Fälschung nicht leicht zu erkennen, man entdeckt sie aber sogleich, wenn man die Thymolreaktion der Pharmakopoe damit anstellt; ein Teil des verdächtigen Stiftes wird mit der vierfachen Schwefelsäure behandelt, bei Gegenwart von Thymol entsteht eine gelbliche, beim Erwärmen schön rosenrote Flüssigkeit. Mischt man diese Lösung mit dem zehnfachen Volum Wasser und digeriert mit überschüssig zugesetztem Bleiweifs, so nimmt das Filtrat auf Zusatz einer kleinen Menge Eisenchlorid eine schön violette Farbe an etc. Vf. empfiehlt für diesen Zweck die von EYKMANN in Tokio angegebene neue und sehr einfache Reaktion für Thymol. Man löst etwas des verdächtigen Menthols in 1 ccm Eisessig und fügt fünf bis sechs Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzu. Alsdann entsteht auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure am Boden des Reagiercylinders eine schön blaue Färbung, die sich durch Schütteln der ganzen Flüssigkeit mitteilt. Bei Gegenwart nicht zu geringer Mengen Thymol zeigt dieselbe Dichroismus, rot bei durchgehendem, blau bei reflektiertem Lichte. Phenol unterscheidet sich bei dieser Reaktion durch rein violettrote Färbung von Thymol, Salicylsäure, Menthol, Camphol und Borneol geben unter obigen Bedingungen keine Farbenreaktion. (Pharm. Ztg.; Arch. Pharm. [3.] **23.** 30—31.)

Inhalt: Andreä, J. L., Dichte gesättigter Lösungen fester Körper in Wasser 162; Bestimm. d. Dichte in Wasser lösl. fester Körper 162. — Bechamp, A., Ursprung der Mikrozymen und Vibrionen 166. — Berthelot und Guntz, Gegenseit. Verdräng. von Fluorwasserstoffsäure u. anderen Säuren 164; Gleichgewichte zwischen Chlorwasserstoffs. u. Fluorwasserstoffsäure 164. — Beyer u. Kegel, Darst. v. Dinitrophenolsulfosäure 175. — Binz, C., Wirkung ozonisierter Luft auf das Gehirn 169. — Bonetti, Gröfste Dichte des Wassers 161. — Dreser, H., Nierenphysiologie 168. — Duclaux, E., Einfluss des Sonnenlichtes auf die Lebenskraft der Mikrobenkeime 166. — Egger, E., Einwirk. verd. Säuren auf Flaschenglas 173. — Etard, A., und G. Bémont, Alkal. Ferrocyanide 165. — Filipow, M., Therapeut. Bedeutung von Sauerstoff und Ozon 169. — Fischer, S., Budapester Bier 170. — v. Fodor, J., Mitteilungen aus dem hygien. Instit. der Budapester Univers. 170. — Forcrand, de, Bildungsweise der Alkoholate 162; Glykolsäure und Glyoxal 162; Bildungswärme des Ammoniumsulfites 162. — Forster, J., Einfluss des „Aschehungers" auf den Tierkörper 168; Kalkresorption im Tierkörper 168. — Fuchs, D., und J. Pechy, Marktmilch in Budapest 170. — Gawalovski, A., Azotometer 162. — Godefroy, L., Hydrate des Chromsesquichlorides 165. — Gorgeu, A., Kobaltoxydoxydul 165. — Herstellung von schmiedbarem Ferronickel und Ferrokobalt 175. — Hesse, W., Wasserfiltration 169. — Joly, A., Einw. der Borsäure auf Farbstoffe 164. — Kayser, R., Süfsholz in der Bierbrauerei 173. — v. Knierlem, W., Verwertung der Cellulose im tier. Organismus 168. — Kreussler, U., Will-Varrentrapp'sche Methode der Stickstoffbestimm. 171; Bestimm. d. Stickstoffes in Form von Amiden etc. 171; Verh. stickstoffhalt. Subst. gegen Amide etc. 171; Bestimm. der Salpeters. 171. — Krukenberg, C. Fr. W., und H. Wagner, Chem. Bau kontraktiler Gewebe 168. — Leuken, Mentholstifte 176. — Leutner, W., Krutt 172. — Olivier, L., Regulieren u. Messen der chem. Wirkung des Lichtes 161. — Ostwald, W., Elektr. Leitungsfähigk. der Säuren 161. — Popper, A., Zersetzung wäss. Lösungen von Unterchlors. u. Chlor im Sonnenlichte 164. — Schneider, R., Atomgewicht d. Wismuts 166. — Schuschny, H., Pfeffer im Kleinhandel 170. — Simanowsky, N. P., Tier. Stoffwechsel unter dem Einfl. künstl. erhöhter Körpertemperat. 168. — Soyka, J., Untersuch. zur Kanalisation 174. — Stadelmann, E., Neue patholog. Säure im Harn von Diabetikern 168. — Steiner, J., Sodawasser 170; Brot im Kleinhandel 170; Essig 170. — Strohmer, F., Erkenn. fremder Farbstoffe im Wein etc. 171. — Tury, A., Mineralwasser 171. — Vincent, C., Drei neue Verbb. des Iridiums 165. — Warington, R., Nitrifikation 167. — Wasum, A., Versuche mit bas. Ziegeln 172. — Wegscheider, R., Farbstoffe grüner Blätter 168. — v. Welitschkowsky, D., Permeabilität des Bodens für Luft und Wasser 168.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 10. **Chemisches** 11. März 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1—2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Sergius Reformatsky, *Über einen aus Allyldiäthylcarbinol gewonnenen Kohlenwasserstoff,* C_8H_{14}. Derselbe wurde durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) auf Allyldiäthylcarbinol erhalten. Er ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem, den sogen. Grenzkohlenwasserstoffen eigenen Geruche; unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; Siedep. 122—123°. Er gleicht der analogen Verbindung $C_{10}H_{18}$ aus Allyldipropylcarbinol (**83.** 483), oxydiert sich an der Luft, giebt durch Einwirkung von Brom ein Bromid, dessen Analyse Zahlen ergab, welche nicht ganz genau mit der Formel $C_8H_{14}Br_2$ übereinstimmen, und liefert durch Oxydation mit Chromsäuremischung hauptsächlich Propionsäure und Essigsäure neben wenig Ameisensäure. Die Entstehung dieser Produkte erklärt sich durch Annahme der Konstitutionsformel $\begin{matrix}CH_3—CH\\CH_3—CH_2\end{matrix}\!\!>\!C—CH_2—CH=CH_2$. Dampfdichte 3,81 (ber. 3,808); spez. Gewicht 0,7572 bei 18° auf Wasser von 20° bezogen. Bei der Bestimmung des Brechungsvermögens wurden folgende Resultate erhalten:

	P	t	d_4^t	n_α	n_D	n_β	n_γ	A
1	110	18°	0,75622	1,44171	1,44477	1,45386	1,46143	1,426975
2	110	15,4°	0,75856	1,44340	1,44687	1,45577	—	1,42839

	B	$\frac{n_\alpha-1}{d}$	$P\frac{n_\alpha-1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
1	0,63546	0,5841	64,25	58,2	6,05	0,5646	62,11	56,94	5,17
2	0,64696	0,5845	64,29	58,2	6,09	0,5647	62,12	56,94	5,18

Da die erhaltenen Resultate genau unter einander stimmen, so hat Vf. weitere optische Untersuchungen unterlassen. Wenn man die bei der Untersuchung des Kohlenwasserstoffes gewonnenen Resultate genau betrachtet, so findet man einen neuen Beweis dafür, daſs dieselben mit der von BRÜHL gegebenen Regel nicht im Einklange stehen. (Journ. prakt. Chem. **30.** 217—24. Nov. 1884. Kasan.)

L. Henry, *Über die Halogensubstitutionsprodukte der Propionsäure.* 1. *Chlorderivate.* β-Chlorpropionsäure, $ClCH_2—CH_2—CO(OH)$, dargestellt durch Zersetzung ihres Chlorids. An freier Luft bildet diese Säure lange, dünne, vollkommen weiße, ziemlich hygroskopische Blättchen, schmilzt bei 37—38° und siedet bei 203—205° unter einem Drucke von 764 mm, wobei sie sich etwas zersetzt. Sie ist weder korrosiv, noch kaustisch, wie ihre isomere Säure α-$CH_3—CHCl—COOH$.

β-Chlorpropionylchlorid., $ClCH_2—CH_2—COCl$. Wird durch Einwirkung von PCl_5 auf vorige Säure erhalten. Es ist wie das Acetylchlorid eine farblose, stark und erstickend riechende Flüssigkeit, welche durch ihre Gruppe $C—\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}$ auf Wasser, Alkohol, Ammoniak etc. einwirkt; spez. Gewicht 1,3307 bei 13°, siedet bei 143—145° (763 mm); Dampfdichte 4,42 (ber. 4,38).

Äthyl-β-Chlorpropionat, $ClCH_2—CH_2—CO(OC_2H_5)$. Dasselbe wurde sowohl direkt durch Einwirkung von β-Chlorpropionsäure auf Äthylalkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure, als auch, was vorzuziehen ist, durch Einwirkung des Chlorides $ClCH_2—CH_2—COCl$ auf Alkohol dargestellt. Es gleicht dem entsprechenden Acetylderivate, riecht aber weniger stark und stechend; spez. Gewicht 1,116° bei 8°, Siedep. 162—163° (765 mm), Dampfdichte gef. 4,94 (ber. 4,71).

Während das Äthylchloracetat $ClCH_2—CO(OC_2H_5)$ unmittelbar und vollständig auf Jodnatrium in heißer alkoholischer Lösung reagiert, bewirkt jenes unter denselben Bedingungen nur eine unbedeutende Zersetzung. Sein Isomeres, das primäre Propylchloracetat, $CH_3—CH_2—CH_2—O—CO—CH_2Cl$, ist mit ihm physikalisch identisch oder fast identisch; es siedet bei 161—162° (765 mm), spez. Gewicht 1,1096 bei 8°; durch seinen angenehmen, schwach pfefferartigen Geruch unterscheidet es sich aber davon. Es tritt mit Jodnatrium in alkoholischer Lösung sofort in Wechselzersetzung. Die Darstellung dieses Äthers erfolgt wie die des vorhergehenden.

Methylchlorpropionat, $ClCH_2—CH_2—CO(OCH_3)$, ist dem Äthylderivat absolut analog, es siedet bei 155—157°; Dampfdichte gef. 4,00, ber. 4,23.

Diprimäres Dichloräthylpropionat, $ClCH_2—CH_2—CO—O—CH_2—CH_2Cl$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von β-Chlorpropionylchlorid auf einfaches Salzsäureglykol. Es ist farblos, schwach riechend, unlöslich in Wasser; spez. Gewicht 1,282 bei 8°, Siedep. 210—215°. Während sein Homologes, das diprimäre Äthyldichloracetat, $ClCH_2—CH_2—O—CO—CH_2Cl$, stark auf in Alkohol gelöstes Jodnatrium einwirkt, und zwar durch die Gruppe CH_2Cl, tritt jenes nur sehr schwierig damit in Wechselwirkung.

α-Chlorpropionylchlorid, $CH_3—CHCl—COCl$. Dieses entsteht, wie sein Isomeres, durch Einwirkung von PCl_5 auf α-Chlorpropionsäure und gleicht wie dieses dem Chloracetylchlorid; spez. Gewicht 1,2394 bei 7,5°; Siedep. 109—110°, Dampfdichte gef. 4,38, ber. 4,39. Der Vf. hat festgestellt, daß das Chloracetylchlorid bei 107—108° siedet.

In bezug auf ihre Flüchtigkeit stehen demnach die α-Chlorpropionderivate $CH_3—CHCl—COX$ von verschiedener Natur den entsprechenden Chloracetylderivaten $CH_2—ClCOX$ sehr nahe.

2. *Jodderivate.* Die hier in Frage kommenden Jodderivate entsprechen der β-Jodpropionsäure, $CH_2J—CH_2—CO(OH)$.

Der Methyläther siedet regelmäßig ohne Zersetzung bei 188° (756 mm); spez. Gew. 1,8408 bei 7°. Der Äthyläther siedet bei 198°; spez. Gewicht 1,707 bei 8°. Beide sind farblose Flüssigkeiten, welche sich im Lichte bräunen, unlöslich in Wasser, von angenehmem, ätherartigen, nicht zu Thränen reizendem Geruche; darin unterscheiden sie sich von den entsprechenden Jodacetylderivaten. Man erhält sie leicht durch Einwirkung von β-Jodpropionsäure auf Alkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Primäres Propyljodacetat, $JCH_2—CO—O—CH_2—CH_2—CH_3$. Entsteht durch Einwirkung von Propylchloracetat auf Jodnatrium in Alkohol und ist physikalisch seinem Isomeren, dem Äthyljodpropionat, $JCH_2—CH_2—CO—O—CH_2—CH_3$, analog; es siedet konstant bei 198° (756 mm), spez. Gewicht 1,6794 bei 7°. Es unterscheidet sich aber davon bestimmt durch seinen starken, zu Thränen reizenden Geruch.

Jodpropionamid, $JCH_2—CH_2—CO(NH_2)$. Tafelförmige, farblose, im Lichte gelb werdende Krystalle, leicht löslich in Wasser, aus der Lösung durch Silbernitrat gefällt werdend; Schmelzp. 100—101°. Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Methyljodpropionat bei gewöhnlicher Temperatur; nach einigen Stunden ist der Äther vollständig gelöst, die Lösung hinterläßt nach freiwilliger Verdunstung Krystalle.

Jodacetamid, $JCH_2—CO(NH_2)$. Kann unter denselben Bedingungen durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Methyljodacetat erhalten werden. Es bildet kleine, bei 157—158° schmelzende Nadeln. (C. r. **100**. 114—17. [12.*] Jan.)

G. Mc. Gowan, *Über die Abkömmlinge der Methylsulfonsäure, insbesondere des Trichlormethylsulfonchlorides.*

Methylsulfonsäure, CH_3SO_2OH,
Methylsulfonchlorid, CH_3SO_2Cl,
Methylsulfonamid, $CH_3SO_2NH_2$,
Methylsulfonsaures Ammon, $CH_3SO_2ONH_4$,
Methylsulfonanilid, $CH_3SO_2NH(C_6H_5)$,
Trichlormethylsulfonsäure, CCl_3SO_2OH,
Trichlormethylsulfonchlorid, CCl_3SO_2Cl,
Dichloroxymethylsulfonchlorid, CCl_2OHSO_2Cl,
Dichloroxymethylsulfonanilid, $CCl_2OHSO_2NH(C_6H_5)$,
Derivate der Dichlormethylsulfonsäure, CCl_2HSO_2OH,
Dichlormethylsulfonsäure, CCl_2HSO_2OH,
Dichlormethylsulfonchlorid, CCl_2HSO_2Cl.

Die aus dieser Arbeit sich ergebenden Resultate sind folgende:

Die Methylsulfonsäure und die Dichlormethylsulfonsäure geben mit Fünffach-Chlorphosphor die entsprechenden Säurechloride; Trichlormethylsulfonsäure dagegen läfst sich nicht in ihr Chlorid umwandeln. Auf keine Weise ist es bis jetzt gelungen, die Methylsulfonsäure oder deren Chlorid in Chlorderivate überzuführen. Cyankalium scheint nicht direkt auf Methylsulfonchlorid einzuwirken; mit Trichlormethylsulfonchlorid giebt es Trichlormethylsulfinsäure unter Entwicklung von Chlorcyan. Schwefelwasserstoff hat auf Methylsulfonchlorid in alkoholischer Lösung keine reduzierende Wirkung; dagegen reduziert derselbe (sowie schweflige Säure) das Trichlormethylsulfonchlorid zu der entsprechenden Sulfinsäure. Auch das Dichlormethylsulfonchlorid erfährt höchst wahrscheinlich durch Schwefelwasserstoff Reduktion. Die Natur des Lösungsmittels ist hier von Einfluſs, da diese Reduktion bei Anwendung von Benzol statt Alkohol in keinem der beiden obigen Fällen stattfindet. Ammoniak liefert mit dem Methylsulfonchlorid und dem Dichlormethylsulfonchlorid die entsprechenden Amide; mit Trichlormethylsulfonchlorid dagegen giebt es unter allen Umständen kein Amid, sondern ein Reduktionsprodukt, nämlich Trichlormethylsulfinsäure, unter Stickstoffentwicklung. Diese, zuerst von LOEW beobachtete Reaktion ist bis jetzt einzig in ihrer Art. Die Schnelligkeit der Reaktion hängt davon ab, ob ein Lösungsmittel gebraucht wird oder nicht, und ferner in ersterem Falle von der Natur des Lösungsmittels. Der chemische Vorgang ist aber schliefslich derselbe. Anilin giebt sowohl mit Methylsulfonchlorid als auch mit Trichlormethylsulfonchlorid die zugehörigen Anilide. Der Verlauf der Einwirkung auf das Trichlormethylsulfonchlorid ist jedoch von der Natur des angewandten Lösungsmittels abhängig. Ist letzteres Äther, so resultiert schwefelsaures Anilinchloranilin. Metalle wirken auf Trichlormethylsulfonsäure verschieden ein; Eisen z. B. bildet damit trichlormethylsulfonsaures Salz, während Zink unter Reduktion Dichlormethylsulfonsäure liefert. Aus allem ergiebt sich, dafs zwischen dem Trichlormethylsulfonchlorid und dem Methylsulfonchlorid, sowie den intermediären Chloriden ein bedeutender Unterschied besteht. Der Eintritt des dritten Atomes Chlor und damit die Bildung einer Trichlormethylverbindung hat die Natur des Produktes in mannigfacher Hinsicht geändert. (Journ. prakt. Chem. **30**. 280—304. Nov. [August] 1884. Leipzig.)

Edm. Ludw. Neugebauer, *Über den Äthylester und das Amid der Normal-γ-Oxyvaleriansäure.* (LIEB. Ann. **227**. 97—106. Ende Jan. Dissert. Würzburg.)

Ernst Kauder, *Produkte der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Succinylverbindungen und Weinsäure.* Viele einbasische Säuren, namentlich die der aromatischen Reihe, geben durch Behandeln mit entsprechenden Mengen von Fünffachchlorphosphor Trichloride, Körper, die durch kochendes Wasser, zum Teil sogar durch kochende Natronlauge, nicht zersetzt werden. v. GERICHTEN publizierte vor vier Jahren Studien über Einwirkung von Fünffachchlorphosphor unter Druck auf Derivate einer zweibasischen aromatischen Säure, der Phtalsäure (Ber. Chem. Ges. **13**. 417), in der Hoffnung, durch diese Reaktion Aufklärung über das eigentümliche Verhalten des Phtalylchlorides zu erhalten, welches bekanntlich Phtalid, sowie neutrale Äther zu bilden im stande ist. Dabei entstehen, wie derselbe fand, zwei isomere Chloride von der Zusammensetzung $C_8H_4Cl_4O$, jedoch ist die in Aussicht gestellte Fortsetzung der Untersuchung unterblieben.

Das Auftreten zweier isomeren Chloride, welche noch Sauerstoff enthalten, legte die Frage nahe, ob diese Körper in der That die Endprodukte der Reaktion von Fünffachchlorphosphor auf Phtalsäure und auf zweibasische Säuren überhaupt sind; es war daher von Interesse, die Produkte der möglichst weit gehenden Einwirkung von Fünffachchlorphosphor unter Druck auf eine zweibasische Säure genauer zu studieren. Die Bildung

eines den Trichloriden der einbasischen Säuren entsprechenden Hexachlorides war an und für sich nicht unwahrscheinlich. Als Material für diese Untersuchungen wählte Vf. die Bernsteinsäure.

I. Einwirkung von Fünffachchlorphosphor (4 Mol.) auf Succinylchlorid (1 Mol.), Dichlormaleïnsäure, $C_2Cl_2(COOH)_2$, deren Silbersalz und Methyläther. Dichlormaleïnsäureanhydrid, $C_2Cl_2(CO)_2O$; Dichlormaleïnsäurechlorid, $C_2Cl_2(CCl)_2(CO)Cl_2$.

II. Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Phenylsuccinimid, Dichlormaleïnphenylimid.

III. Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf die Chloride C_4Cl_6O bei 270°.

IV. Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Succinylchlorid.

V. Einwirkung von 4 Mol. Fünffachchlorphosphor auf 1 Mol. Weinsäure.

Faſst man nun die Resultate der schon früher bekannten und jetzt erweiterten Beobachtungen zusammen, so ergiebt sich, daſs durch die Einwirkung von Fünffachchlorphosphor, resp. Chlor auf Succinylverbindungen der Reihe nach folgende Körper entstehen:

I. $C_2H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + PCl_5 = C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\Big\}O + PCl_3O + 2HCl.$

$C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\Big\}O$ = Bernsteinsäureanhydrid.

II. $C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\Big\}O + PCl_5 = C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + PCl_3O.$

$C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}$ = Succinylchlorid.

III. $C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + Cl_2 = C_2H_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + 2HCl.$

$C_2H_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}$ = Fumarylchlorid.

IV. a. $C_2H_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + Cl_2 = C_2HCl\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + HCl.$

b. $C_2H_2(OH)_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + 4PCl_5 = C_2HCl\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + 4PCl_3O + 5HCl.$

$C_2HCl\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}$ = Monochlorfumarylchlorid.

V. a. $C_2HCl\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + Cl_2 = C_2Cl_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + HCl.$

b. $C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + 3PCl_5 = C_2Cl_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + 3PCl_3 + 4HCl.$

$C_2Cl_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}$ = Dichlormaleïnsäurechlorid.

VI. $C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NC_6H_5 + 3PCl_5 = C_2Cl_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\Big\}NC_6H_5 + 3PCl_3 + 4HCl.$

$C_2Cl_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NC_6H_5$ = Dichlormaleïnphenylimid.

VII. a. $C_2Cl_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + PCl_5 = C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}\Big\}Cl_2 + PCl_3O.$

b. $C_2Cl_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + PCl_5 = C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_2\\CCl_2\end{matrix}\Big\}O + PCl_3O.$

$C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}\Big\}Cl_2$ = α-Dichlormaleïntetrachlorid.

$C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_2\\CCl_2\end{matrix}\Big\}O$ = β-Dichlormaleïntetrachlorid.

VIII. $C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_2\\CCl_2\end{matrix}\Big\}O + 3PCl_5 = 2C_2Cl_6 + PCl_3O + 2PCl_3.$

C_2Cl_6 = Hexachloräthan.

Nach diesen Versuchen erscheint es unmöglich, von einer zweibasischen Säure, der Dichlormaleïnsäure, ein den Trichloriden der einbasischen Säuren entsprechendes Hexachlorid darzustellen; wird das letzte Sauerstoffatom herausgenommen, so zerfällt die Verbindung unter Addition von vier Chloratomen in Hexachloräthan.

Durch weitere Studien an anderen zweibasischen Säuren ist festzustellen, ob sich dieselben bezüglich ihrer Reaktion mit Fünffachchlorphosphor analog der Dichlormaleïnsäure verhalten. (Journ. prakt. Chem. **31**. 1—36. Ende Jan. [Dez. 1884.] Braunschweig.)

Friedrich Röder, *Synthese einer mit der Itakonsäure isomeren Säure, der Vinakonsäure.* Durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Äthylenbromid erhielt der Vf. eine Säure von der Zusammensetzung $C_5H_6O_4$, welche mit Basen zwei Klassen von Salzen, $C_5H_5O_4M'$ und $C_5H_4O_4M'_2$, giebt. Es wurde dargestellt und analysiert: das neutrale und saure Bariumsalz und das neutrale und saure Silbersalz. Diese Säure, welche der Vf. *Vinakonsäure* nennt, verbindet sich leicht mit Bromwasserstoff zu *Bromäthylmalonsäure*, $C_5H_7BrO_4$, und diese geht durch Kochen mit Wasser in *Carbobutyrolactonsäure*, $C_5H_6O_4$, über, welche mit der Vinakonsäure isomer ist und durch Erwärmen im Paraffinbade auf 120° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung in *Butyrolakton* übergeht.

Die Vinakonsäure verwandelt sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Kohlensäureentwicklung zum Teil (etwa 30 p. c.) in γ-Oxybuttersäure. (Lieb. Ann. **227**. 13—25. Ende Jan.)

R. Fittig, *Konstitution der Vinakonsäure.* Die Auffassung der Vinakonsäure als Vinylmalonsäure, $CH_2{=}CH{-}CH{<}^{COOH}_{COOH}$, scheint dem Vf. am besten mit den bis jetzt beobachteten Thatsachen in Einklang zu stehen. (Lieb. Ann. **227**. 25—31. Ende Jan.)

A. Behrmann und **A. W. Hofmann,** *Umwandlung der Citronensäure in Pyridinverbindungen.* (Math.-naturw. Mitt. der K. Akad. der Wissensch. zu Berlin 1884. 577 bis 598.)

J. William James, *Einwirkung von Chlor auf Rhodanäthyl.* Schon vor vielen Jahren hat Cahours (Ann. Chim. Phys. [3.] **18**. 264) angegeben, daſs durch Einwirkung von Chlor auf Rhodanäthyl Chlorcyangas entwickelt wird, und daſs ein in Wasser lösliches Öl zurückbleibt. Im Anschlusse an seine Untersuchung über Äthylenchlorsulfocyanid hat Vf. obige Reaktion näher studiert und darüber folgendes mitgeteilt.

Leitet man trocknes Chlor in reines Rhodanäthyl, so findet sofort eine Reaktion statt unter Entwicklung von Salzsäure, aber nicht von Chlorcyangas. Wird das Gefäſs mit kaltem Wasser umgeben, so scheiden sich nach kurzer Zeit schöne Krystalle ab, und gleichzeitig wird die Flüssigkeit orangegelb unter geringer Temperaturerhöhung. Chlor wurde bis zur Sättigung bei 15° eingeleitet. Die sodann von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wurde fraktioniert.

Bei 60° begann dieselbe zu sieden; von 60—70° ging wenig einer tief orangefarbenen Flüssigkeit über; das Thermometer steigt sodann rasch auf 130°, und von 130—140° destillierte ziemlich die ganze Menge, hauptsächlich bei 134—135°. Dieser Körper ist eine gelbe, leicht bewegliche, eigentümlich kampherartig riechende Flüssigkeit. Durch Wasser und Feuchtigkeit wird sie leicht zersetzt, unter Abscheidung von Schwefel. Die Analysen stimmten ziemlich genau auf die Formel $C_2H_3SCl_3$, bei jeder Destillation aber wird ein Teil der Verbindung zersetzt; der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Chlorgehalt nimmt ab, während der des Schwefels sich erhöht.

Die Substanz, welche auskrystallisierte, hat sich als reines festes Chlorcyan herausgestellt. Die Reaktion verläuft also nach folgender Gleichung:

$$3C_2H_5SCN + Cl_{18} = 3C_2H_3Cl_2SCl + Cl_2(CN)_2 + 6HCl.$$

Vf. hofft, binnen kurzem diesen Körper, welcher seiner Bildungsweise nach *Dichloräthylsulfochlorid* zu nennen ist, durch Destillation unter vermindertem Drucke ganz rein erhalten zu können, eingehend zu untersuchen und über die Einwirkung von Chlor, sowie des Broms auf andere Rhodanverbindungen (Rhodanmethyl, Rhodanmethylen und -äthylen etc.) bald berichten zu können. (Journ. prakt. Chem. **30**. 316—17. Dez. 1884. Cardiff.)

J. Allain-Le Canu, *Über eine Verbindung des Essigäthers mit Chlorcalcium.* Der Vf. hat die bereits von Liebig (Ann. **5**. 36) erwähnte Verbindung von Essigäther und Chlorcalcium von neuem untersucht und dafür die Formel $C_8H_8O_4CaCl$ berechnet. (C. r. **100**. 110—12. [12.*] Jan.)

H. F. Morley und **A. J. Green,** *Über die Konstitution des Propylenchlorhydrins,* $C_3H_6Cl.OH$. Dasselbe, dargestellt durch Einwirkung von Schwefelchlorid auf Propylenglykol giebt bei der Oxydation mittels kalter Chromsäuremischung oder Salpetersäure Chloraceton; es besteht demnach aus der Verbindung $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$, neben welcher wahrscheinlich eine geringe Menge eines Isomeren existiert, da die Bildung einer kleinen Menge eines Aldehydes (wahrscheinlich Chlorpropionaldehyd) beobachtet wurde. (Chem. N. **51**. 46—47. 23. [15.] Jan. London, Chem. Soc.)

H. F. Morley und **A. J. Green,** *Über die Einwirkung von Zinkäthyl auf das Benzoat des Propylenchlorhydrins.* Es fand hierbei folgende Reaktion statt:

$$C_6H_5.CO(OC_3H_6Cl) + ZnC_2H_5 = C_6H_5.CC_2H_5\begin{cases}OZnC_2H_5\\OC_3H_6Cl\end{cases} = ZnClC_3H_5$$
$$+ C_6H_5.CC_2H_5\begin{cases}O\\O\end{cases}C_3H_6.$$

Das hierbei entstandene *Äthylphenylketat* giebt bei der Oxydation Benzoesäure und Essigsäure; durch Jodwasserstoffsäure wird es in Äthylphenylketon und Isopropyljodid umgewandelt; konzentrierte Schwefelsäure wirkt ähnlich, indem dabei das Keton und Propylenhydroxyd entstehen. Äthylpropylketon ist ein fester, in dünnen Tafeln krystallisierender Körper vom Schmelzp. 21°, also nicht, wie bisher angenommen wurde, eine Flüssigkeit; Siedepunkt 218° (korr.) (Chem. N. **51**. 47. 23. [15.] Januar. London, Chem. Soc.)

L. Dobbin und **O. Masson**, *Über die Einwirkung der Halogene auf die Trimethylsulfinsalze.* 1. Einwirkung von Jod auf die Haloidsalze des Trimethylsulfins. 2. Einwirkung von Brom auf das Jodid. Trimethylsulfindibromjodid, $(CH_3)_3SJ.Br_2$. 3. Einwirkung von Chlor auf Trimethylsulfinjodid. Trimethylsulfindichlorjodid, $(CH_3)_3SJCl_2$. 4. Einwirkung von Chlorjod auf das Trimethylsulfinchlorid. 5. Einwirkung von Chlorjod auf Trimethylsulfinbromid. 6. Einwirkung von Brom auf Trimethylsulfinbromid. 7. Einwirkung von Brom auf Trimethylsulfinchlorid. 8. Einwirkung von Chlor auf Trimethylsulfinbromid. 9. Einwirkung von Chlor auf Trimethylsulfinchlorid. 10. Einwirkung der Halogene auf schwefelsaures Trimethylsulfin.

Durch diese Versuche haben die Vff. gezeigt, dafs die Halogensalze von Trimethylsulfin sich direkt mit den Halogenen und mit Chlorjod vereinigen. In keinem Falle scheint das Halogen durch ein anderes ausgetrieben zu werden, was man vielleicht von vorn herein hätte erwarten sollen. Die Zusammensetzung der Produkte der Reaktion kann durch die Formel $(CH_3)_3SX_3$ ausgedrückt werden (wo X ein Atom Chlor, Brom oder Jod bedeutet), was in einigen Fällen bestätigt wurde und in den anderen wohl angenommen werden darf.

In der folgenden Tabelle sind die Haupteigenschaften der verschiedenen Substanzen, die in der Abhandlung beschrieben worden sind, verzeichnet.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dafs diejenigen Verbindungen am beständigsten sind, welche ein Jodatom enthalten. Ist im Moleküle mehr als ein Jodatom vorhanden, so läfst sich die Substanz nicht rein erhalten, infolge von Eigentümlichkeiten, die mit der Anhäufung von Jodatomen verknüpft zu sein scheinen, und welche man bei den organischen Superjodiden häufig bemerkt.

Nr.	Formel	Aussehen	Verhalten in trockner Luft	Gewinnung aus
I.	$(CH_3)_3SJ_3$	schwarze Substanz		$(CH_3)_3SJ + J_2$
II.	$(CH_3)_3SJ_2Br$	dunkle Krystalle		$(CH_3)_3SBr + J_2$
III.	$(CH_3)_3SJ_2Cl$	„		$(CH_3)_3SCl + J_2$ u. $(CH_3)_3SJ + JCl$
IV.	$(CH_3)_3SJBr_2$	orangerote Krystalle	ganz beständig	$(CH_3)_3SJ + Br_2$
V.	$(CH_3)_3SJBrCl$	orange Krystalle	„	$(CH_3)_3SBr + JCl$
VI.	$(CH_3)_3SJCl_2$	gelbe „	beständig	$(CH_3)_3SJ + Cl_2$ u. $(CH_3)_3SCl + JCl$
VII.	$(CH_3)_3SBr_3$	oranger. zähe Flüssigk.	Verl. Br langsam	$(CH_3)_3SBr + Br_2$
VIII.	$(CH_3)_3SBr_2Cl$	„	„	$(CH_3)_3SCl + Br_2$
IX.	$(CH_3)_3SBrCl_2$	gelbe „ „	Verl. Cl (u. Br?)	$(CH_3)_3SBr + Cl_2$
X.	$(CH_3)_3SCl_3$	gelbe Flüssigk. (auch fest)	Verliert Cl	$(CH_3)_3SCl + Cl_2$

Was die Konstitution dieser Verbindungen betrifft, so giebt es drei Hypothesen, um ihre Entstehung zu erklären.

Man kann sie erstens als Molekularverbindungen betrachten und ihre Konstitution durch die Formel $(CH_3)_3SX,X_2$ ausdrücken. Diese Betrachtungsweise stimmt aber nicht mit dem Verhalten der krystallinischen Glieder der Reihe beim Erhitzen, und zwar nicht mit der Thatsache, dafs sie eine ziemlich hohe Temperatur erleiden, ohne sich zu zersetzen.

Nach der zweiten Hypothese mufs das schon vorhandene Halogenatom dreiwertig, und nach der dritten mufs das Schwefelatom sechswertig sein, also:

$$(CH_3)_3SX\begin{matrix}X\\X\end{matrix} \text{ und } (CH_3)_3S\begin{matrix}X\\-X\\X\end{matrix}.$$

Die erstere dieser beiden Hypothesen wird durch die Eigenschaften der Dichlor- und Dibromjodide scheinbar unterstützt, und namentlich durch die Thatsache, dafs sie sich mit zwei Ammoniakmolekülen vereinigen, sowie durch die grofse Unbeständigkeit des Trichlorides, da es kaum zu erwarten wäre, dafs die einwertige Gruppe Cl_3 beständig sein würde. Diese Hypothese kann aber die Entstehung der Chlor- und Bromadditionsprodukte des Sulfates nicht erklären, und die sehr merkliche Ähnlichkeit, welche letztere mit denen der entsprechenden Halogenverbindungen besitzen.

Die dritte Hypothese ist auf alle obigen Verbindungen anwendbar, aber für ihre Richtigkeit haben die Vff. keinen direkten Beweis.

Die Analogie zwischen einigen dieser Körper und den sogen. Superjodiden und Superbromiden der Stickstoffbasen ist auffallend. Auch erhielt Tilden ein Teträthylammoniumdichlorjodid durch Einwirkung von Jodchlorid auf das Chlorid, Weltzien stellte einige ähnliche Verbindungen auf indirekte Weise dar.

Auf Vorschlag von Crum Brown liefsen die Vff. Brom auf das Tetramethylammoniumjodid einwirken und erhielten unter ganz ähnlichen Erscheinungen wie beim Trimethylsulfinjodid ein rotes krystallinisches Additionsprodukt, welches von dem Trimethylsulfindibromjodid kaum zu unterscheiden war. Auch das Tetramethylammoniumsulfat verbindet sich mit Brom und Chlor zu Körpern, die ihrem Aussehen nach nicht zu unterscheiden sind von den entsprechenden Verbindungen des Trimethylsulfinsulfates.

Nimmt man nun eine der vorhergehenden Hypothesen an oder nicht, so glauben die Vff. doch, dafs irgend eine Hypothese in gleicher Weise anwendbar sein mufs auf solche Verbindungen, wie auf die Superjodide, namentlich auf das Dibromjodid und das Trichlorid von Trimethylsulfin, und auf die durch Einwirkung von Chlor und Brom auf das schwefelsaure Trimethylsulfin, resp. auf Tetramethylammoniumsulfat erhaltenen Produkte. Sie sind mit diesen Untersuchungen noch beschäftigt und haben die Beobachtung gemacht, dafs die Salze verschiedener organischer Basen sich mit Brom direkt vereinigen. (Journ. prakt. Chem. **31**. 36- 47. Ende Jan. [Nov. 1884.] Edinburgh.)

E. Schatzky, *Einwirkung eines Gemisches von Jodallyl, Jodbutyl und Zink auf Aceton.* Es wurde schon von W. Dieff (**83**. 483) festgestellt, dafs die bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols als Nebenprodukt erhaltene Substanz von dem Siedepunkte 176°, die Zusammensetzung von Isopropylallyldimethylcarbinol hat, und diese Substanz nur in dem Falle sich bilden kann, wenn das zur Reaktion benutzte Jodallyl nicht rein war, sondern Jodisopropyl als Beimischung enthielt. Um die Frage zu entscheiden, ob durch Beimischung von einem anderen Jodür zu dem Jodallyl analoge Verbindungen sich bilden können, unternahm Vf. vorläufig auf den Vorschlag von A. Saytzeff die Untersuchung der Reaktion eines Gemisches von Jodallyl mit Jodbutyl (aus Gärungsbutylalkohol) und Zink auf Aceton.

Zu dem Versuche wurde eine Mischung von 75 g Aceton mit 205 g Jodallyl und 230 g Jodbutyl auf getrocknetes Zink unter Abkühlung getröpfelt; sobald die Reaktion zu Ende war, wurde der Inhalt der Retorte auf dem Wasserbade erwärmt. Das beim Abdestillieren mit Wasser übergehende Öl gab beim Fraktionieren eine grofse Menge des Allyldimethylcarbinols, und in geringer Menge (etwa 2 g) eine Substanz von dem Siedepunkte 192—196°.

Die Analyse dieser Substanz gab die Formel $C_{10}H_{20}O$. Dies führte zu dem Schlusse, dafs das Produkt wirklich die Zusammensetzung von Allyldimethylcarbinol hat, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radikal Butyl substituiert ist. Diese Substanz ist nach ihrem Geruche sehr ähnlich dem analogen Dieff'schen Isopropylallyldimethylcarbinol. Da die Ausbeute dieser Substanz sehr klein war, so wurden ihre Umwandlungen noch nicht weiter untersucht. (Journ. prakt. Chem. **30**. 216—17. Nov. 1884. Kasan.)

E. Duvillier und **H. Malbot**, *Über die Bildung von Tetramethylammoniumnitrat.* In einer früheren Mitteilung (**84**. 90) haben die Vff. gezeigt, dafs, wenn man einen Strom Ammoniakgas in Methylnitrat leitet, als Hauptprodukte Methylamin und besonders Tetramethylammoniumoxyd entstehen. Seitdem haben sie versucht, durch Einwirkung von Methylnitrat auf wässeriges Ammoniak ebenfalls Tetramethylammoniumoxyd darzustellen.

Carey Lea (1862) hat gefunden, dafs durch Einwirkung gleicher Volume wässeriges Ammoniak und Methylnitrat das letztere nach fünf bis sechs Tagen verschwindet, und die Flüssigkeit die drei Methylamine enthält; gleichwohl konnte er das Monomethylamin

nicht in reinem Zustande erhalten. Die Vff. haben diese Versuche wieder aufgenommen und zu diesem Zwecke bei gewöhnlicher Temperatur ein Mol. Methylnitrat auf eine wässerige konzentrierte Ammoniaklösung (ein Mol.) einwirken lassen, wobei sie das Gemenge alle Tage mehrmals schüttelten. Erst nach Verlauf von sechs Wochen war das Methylnitrat verschwunden. Die Flüssigkeit wurde dann mit überschüssigem siedendem Kali behandelt, um die flüchtigen Ammoniake zu gewinnen, welche nach den Angaben von DUVILLIER und BUISINE (Ann. Chim. Phys. 5. **22.** 319) abgetrennt wurden. Die stark alkalische Flüssigkeit, welche nach der Destillation der flüchtigen Ammoniake zurückblieb, wurde genau mit Salpetersäure neutralisiert.

Durch mehrmalige Konzentration und Krystallisation wurde der Salpeter zum gröfsten Teil beseitigt. Die mit Alkohol versetzte sirupartige Mutterlauge schied noch etwas Salpeter ab. Durch Eindampfen der alkoholischen Lösung zur Trockne erhielt man einen reichlichen Rückstand, welcher in absolutem, siedendem Alkohol aufgenommen wurde. Beim Eindampfen schieden sich reichliche Krystalle von Tetramethylammoniumnitrat ab. Die folgende Tabelle giebt annähernd die Gewichtsmengen, in welchen die verschiedenen Ammoniake in dem ursprünglichen Reaktionsprodukt vorhanden waren:

Dimethylamin und Trimethylamin	1
Tetramethylammoniumoxyd	6
Ammoniak	10
Monomethylamin	13

Durch Einwirkung von Methylnitrat auf wässeriges Ammoniak in der Kälte entsteht also eine reichliche Menge Tetramethylammoniumoxyd, welche ungefähr ein Drittel sämtlicher vier methylierter Basen ausmacht.

Erhitzt man in einem geschlossenen Gefäfse eine wässerige Ammoniaklösung (ein Mol.) mit Methylnitrat (ein Mol.) auf 100°, so entstehen dieselben Produkte und fast in demselben Verhältnis.

Wenn man die durch Methylnitrat mit in Holzgeist gelöstem Ammoniak bewirkte Reaktion mit derjenigen vergleicht, welche man mit wässerigem Ammoniak erhält, so sieht man, dafs die letztere gröfsere Mengen von Tetramethylammoniumoxyd giebt, beide aber nur geringe Mengen Dimethylamin und Trimethylamin liefern. (C. r. **100.** 177—8. [19.*] Jan.)

A. Béchamp, *Über die Bedeutung der polarimetrischen Versuche mit einer Lösung von Baumwolle in Schweizerischer Flüssigkeit.* (C. r. **100.** 117—19. [12.*] Jan. und 279—82. [2.*] Febr.)

W. H. Kent und **B. Tollens,** *Untersuchungen über Milchzucker und Galaktose.* Um die gröfste Menge Schleimsäure aus Milchzucker zu erhalten, nimmt man am besten 1200 ccm Salpetersäure von 1,15 spez. Gew. auf 100 g Milchzucker. So erhält man gegen 40 p. c. rohe Schleimsäure, höhere Angaben sind zurückzuweisen. Milchzucker liefert beim Kochen mit verdünnten Säuren neben Galaktose, Dextrose, welche rein abgeschieden worden ist. Galaktose liefert mit Salpetersäure circa 78 p. c. Schleimsäure, also das doppelte der aus Milchzucker zu gewinnenden Menge. Galaktose liefert beim Kochen mit Salzsäure Lävulinsäure. Die Bildung von Lävulinsäure beim Kochen vegetabilischer Substanzen mit Salzsäure scheint die Gegenwart eines Kohlenhydrates in der untersuchten Substanz anzuzeigen. Beim Erhitzen von Schleimsäure mit Wasser auf hohe Temperatur wird sie unter Bildung anderer Substanzen (wahrscheinlich u. a. von Dehydroschleimsäure oder Brenzschleimsäure) zersetzt. (LIEB. Ann. **227.** 221—32.)

K. E. Schulze, *Über hochsiedende, in Steinkohlen enthaltene Phenole.* (LIEB. Ann. **227.** 143—53. Ende Jan.)

William Allen und **Alfred Kölliker,** *Über einige Derivate des Triphenylcarbinbromürs: Triphenylcarbinäthyläther,* $(C_6H_5)_3C.OC_2H_5$. (Lieb. Ann. **227.** 107—19. Ende Jan. Braunschweig.)

André Terrisse, *Über Naphtalfluoresceïn und Naphtaleosin.* Der Vf. beschreibt die Darstellung des Acenaphtens und der Acenaphtalsäure, dann die Darstellung des Naphtalfluoresceïns aus Naphtalsäureanhydrid und Resorcin:

$$C_{12}H_6O_3 + 2C_6H_6O_2 = 2H_2O + C_{24}H_{14}O_5$$

das Chlorid desselben; die Reduktion des Naphtalfluoresceïns und die Darstellung des Naphtaleosins oder Tetrabromnaphtalfluoresceïn. (LIEB. Ann. **227.** 133—43. Ende Jan., Dissertation. Würzburg.)

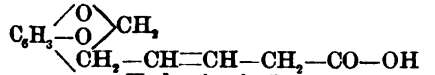
C. M. Stuart, *Über Nitrobenzalmalonsäuren.* Diese Säuren werden durch Digestion von Nitrobenzaldehyden mit Malonsäure und Essigsäure erhalten. Die aus p-Nitro-

benzaldehyd ist schon früher von dem Vf. beschrieben worden. *o-Nitrobenzalmalonsäure* krystallisiert aus Wasser in bei 161° schmelzenden Nadeln unter Entwickelung von Kohlensäure und Carbonisation. Das Silber- und Bleisalz derselben wurde vom Vf. dargestellt und analysiert. *m-Nitrobenzalmalonsäure* schmilzt bei 205° unter Entwickelung von Kohlensäure und hinterläfst einen Rückstand von m-Nitrozimmtsäure. Die Benzalmalonsäure, sowie ihre p- und m-Nitroderivate werden durch siedendes Wasser zersetzt, während die Orthosäure ziemlich lange mit verdünnter Schwefelsäure gekocht werden kann, ohne besondere Zersetzung zu erleiden. *Benzylmalonsäureäthyläther* geht, wenn er in einer Kältemischung mit rauchender Salpetersäure behandelt wird, in ein Gemenge von p- und o-Nitrobenzalmalonsäure über, in welchem die Paraverbindung vorwiegt. Dies ist insofern bemerkenswert, als der Zimmtsäureäthyläther eine reichliche Menge des o-Nitroderivates giebt. (Chem. N. **51**. 47. 23. [15.] Jan. London, Chem. Soc.)

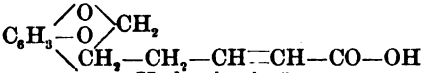
Ludwig Weinstein, *Über die α- und β-Hydropiperinsäure.* α-Hydropiperinsäure wurde nach dem Verfahren von BURI durch Erwärmen ihrer Lösung in Ätzkali mit Natriumamalgam dargestellt. Sie giebt bei der Behandlung mit Brom in Schwefelkohlenstoff *Dibrompiperhydronsäure*, $C_{12}H_{12}Br_2O_4$, deren alkalische Lösung beim Erwärmen *Piperoketonsäure*, $C_{12}H_{12}O_5$, giebt. Von letzterer wurde das Calcium-, Silber-, Zink-, Kupfer- und Bariumsalz, sowie der Äthyläther dargestellt. Die Piperoketonsäure geht durch Kochen mit Natriumamalgam in Wasser in *Piperhydrolacton*, $C_{12}H_{12}O_4$, über, welches beim Behandeln mit Basen die Salze der *Oxypiperhydronsäure*, $C_{12}H_{13}(OH)O_4$ liefert.

β-Hydropiperinsäure. Zur Umwandlung der α- in die β-Hydropiperinsäure wurde nach BURI jene im Wasserbad erwärmt, doch war die Umwandlung selbst nach mehrtägigem Erwärmen keine ganz vollständige. Ein Additionsprodukt mit Bromwasserstoff konnte von der β-Säure nicht erhalten werden, es entstand vielmehr Brom-β-Hydropiperinsäure, welche sehr beständig ist: sie wird durch Kochen mit einer Lösung von überschüssigem kohlensauren Natrium nicht zersetzt, selbst bei längerem Kochen mit überschüssiger Kalilauge wird kein Bromkalium gebildet. Diese grofse Beständigkeit liefs vermuten, dafs das Brom nicht in die Seitenkette, sondern in den Benzolrest eingetreten sei, eine Annahme, über deren Richtigkeit ein Oxydationsversuch entscheiden mufste. Hatte die Substitution im Benzolkerne stattgefunden, so mufste *Piperonal* und *Piperonylsäure* entstehen. In der That wurde dies durch den Versuch bestätigt, aufserdem entstand hierbei noch eine zweite Säure $C_{10}H_9BrO_4$, welche in ähnlicher Beziehung zur Brompiperonylsäure steht, wie die Homoprotokatechusäure zur Protokatechusäure, nur mit dem Unterschied, dafs jene das nächste Homologe der Protokatechusäure ist, obige Säure aber von der Piperonylsäure das zweitfolgende Homologe vorstellt. Da sie als eine substituierte Propionsäure aufgefafst werden kann, nennt sie der Vf. *Brompiperopropionsäure.*

Die Resultate dieser Versuche gestatten noch keinen ganz klaren Einblick in die Konstitution der beiden isomeren Hydropiperinsäuren, sie machen es indessen wahrscheinlich, dafs ihnen die Formel:



α-Hydropiperinsäure



β-Hydropiperinsäure

zukommt. Der Vf. führt dies näher aus. (LIEB. Ann. **227**. 31—48. Ende Jan.)

H. v. Pechmann und **W. Welsh**, *Über die Bildung von Pyridinderivaten.* Die Cumalinsäure, entdeckt von v. Pechmann und dargestellt durch Behandlung von Äpfelsäure mit Schwefelsäure (Ber. Chem. Ges. **17**. 936) ist ein Körper, welcher mit wässerigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur reagiert und in Hydroxynicotinsäure übergeht:

$$C_5H_3O_2.COOH + NH_3 = OH_2 + C_5H_3N(OH).CO_2H.$$

Diese steht in naher Beziehung zu den Alkaloiden. Die Vff. beschreiben die Art der Darstellung der Hydroxynicotinsäure und ihre Eigenschaften, sowie ihre Umwandlung in Chlornicotinsäure und Nicotinsäure und berichten ferner über die Einwirkung primärer Amine auf die Äthersalze der Cumalinsäure. Anilin und das Methylsalz geben das saure Methylsalz der *Cumalanilidsäure*, $COOH.C_4H_3(NH.C_6H_5)COOCH_3$, welche durch Kochen mit Natrium in *phenoxynicotinsaures Natrium*, $C_5H_3N(OC_6H_5)CO_2Na$, übergeht, eine bemerkenswerte Umwandlung, weil sie die Wanderung des Phenyls vom Stickstoff zum Sauerstoff voraussetzt. Dieselbe merkwürdige isomere Umwandlung tritt auch ein, wenn das Produkt der Einwirkung von Methylamin auf cumalinsaures Methyl in derselben Weise behandelt wird, indem dabei *Methoxynicotinsäure* entsteht. (Chem. N. **51**. 47. 23. [15.] Jan. London, Chem. Soc.)

Ira Remsen, *Untersuchungen über die Sulfinide.* Den aus den Sulfiniden $R<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$, entstehenden Salzen glaubte man bisher die Formel $R<\begin{matrix}COOM\\SO_2NH_2\end{matrix}$ beilegen zu müssen. Wie aus den Untersuchungen von H. N. Stokes hervorgeht, kommt denselben aber wahrscheinlich die Formel $R<\begin{matrix}SO_2\\CO\end{matrix}>NM + H_2O$ zu (vgl. **84.** 923.)

I. H. N. Stokes, *Sulfinidphtalsäure. Das saure Kaliumanhydrosulfaminphtalat,* $C_6H_3\begin{cases}SO_2\\CO\end{cases}>NK + H_2O$, *Monokalium-α-Sulfinidphtalat* erhält man durch Oxydation von Naphtyl-α-Sulfamid durch alkalische Permanganatlösung (I. Remsen und Comstock, Amer. Chem. Journ. **5.** 106). Die Krystalle dieses Salzes geben schon bei 70° ihr Wasser ab und schmelzen weit über 250°. Das neutrale *Kaliumanhydrosulfaminphtalat,* $C_6H_3\begin{cases}SO_2\\CO\end{cases}>NK$, zeigt nur geringe Krystallisationsfähigkeit, das Kaliumammoniumsalz (das NH_4 ist in der Carboxylgruppe) giebt beim Eindampfen Ammoniak ab. Das *Monosilberanhydrosulfaminphtalat,* $C_6H_3\begin{cases}SO_2\\CO\end{cases}>K + H_2O$, verliert unter 135° sein Krystallwasser, das *neutrale Silbersalz,* besitzt 1 Mol. Wasser, das neutrale *Bleisalz* verliert das eine Mol. Krystallwasser unter 145°. Die *Anhydrosulfaminphtylsäure* oder *Sulfinidphtalsäure* wird aus dem sauren Kaliumsalz und konzentrierter Salzsäure erhalten, krystallisiert in Nadeln oder Nadelgruppen, besitzt die Formel $C_6H_3\begin{cases}SO_2\\CO\end{cases}>NH + 2H_2O$, ist leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser, in Äther nahezu unlöslich, giebt bei 120° 1 Mol., bei 155° das ganze Krystallwasser ab und schmilzt bei 155—166°. Die wasserfreie Substanz sublimiert bei 200°.

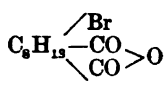
Das *Monomethyl-Anhydrosulfamin-Phtalat,* $C_6H_3\begin{cases}SO_2\\CO\end{cases}>NCH_3$, wird aus dem Silbersalz und Jodmethyl erhalten, krystallisiert je nach dem Lösungsmittel in Prismen, Nadeln oder Platten und schmilzt bei 190,7—191,7°. Der *Dimethyläther,* aus dem Blei- oder neutralen Silbersalz und Jodmethyl oder durch Behandlung des Monomethyläthers mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol dargestellt, verflüchtigt sich schon merklich bei 120°, schmilzt aber erst bei 176°.

Läfst man auf das saure Kaliumsalz zwei Teile PCl_5 einwirken, so entsteht die Verbindung $C_6H_3\begin{cases}SO_2\\CCl_2\end{cases}>N.POCl_2$, welche in bei 120—126° schmelzenden Prismen krystallisiert. Die von der Verbindung restierende Mutterlauge lieferte mit Methylalkohol das *Trimethylanhydrosulfaminphtalat,* $C_6H_3\begin{cases}SO_2\\C(OCH_3)_2\end{cases}>NH$, vom Schmelzpunkt 143,5—144,5° (korr.).

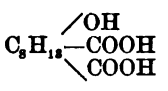
Beim Erhitzen der Sulfinidphtalsäure auf 150° erhält man die α-Sulfophtalsäure $C_6H_3.SO_3H.(COOH)_2$, deren Barium-, Kalium-, Kaliumsilber- und Bleisalz vom Vf. untersucht wurden. Beim Schmelzen mit Kali entsteht die α-Oxyphtalsäure Miller's (**81.** 632). (Amer. Chem. Journ. **6.** 260—83.)

Leo Woringer, *Über die Camphansäure.* Durch Einwirkung von Brom auf Camphersäureanhydrid und Zersetzung des gebildeten Bromsubstitutionsproduktes durch Kochen mit Wasser erhielt Wreden (Lieb. Ann. **163.** 330) einen Körper, den er für ein Hydroxylderivat des Camphersäureanhydrids hielt, und Oxycamphersäureanhydrid, oder wegen seiner sauren Eigenschaften Camphansäure nannte. Denselben Körper erhielt kurz darauf Kachler (Lieb. Ann. **162.** 264), als er auf Campholsäure feuchtes Brom in zugeschmolzenen Röhren einwirken liefs. Fittig (Lieb. Ann. **172.** 151) machte darauf aufmerksam, dafs die Eigenschaften des Oxycamphersäureanhydrids mit der für dasselbe angenommenen Konstitution sehr wenig in Einklang stehen, da es eine gut charakterisierte, einbasische Säure sei, welche diese Eigenschaft gewifs nicht einer Hydroxylgruppe, sondern einer Carboxylgruppe verdanken müsse. Er faſste es deshalb als lactidartiges Anhydrid (Lacton) mit einer unveränderten Carboxylgruppe auf und beschrieb seine Entstehung folgendermafsen:

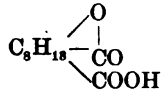
Das Bromcamphersäureanhydrid geht beim Kochen mit Wasser zunächst in Bromcamphersäure über, dann findet der Austausch des Broms gegen Hydroxyl statt, es bildet sich Oxycamphersäure und aus dieser durch Wasserabspaltung das lactidartige Anhydrid:



Bromcamphersäureanhydrid



Oxycamphersäure

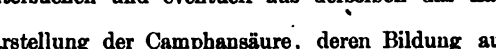


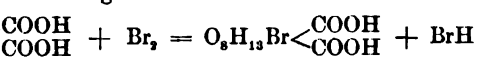
Camphansäure.

Dafs diese Auffassung der Camphansäure als Lactonsäure richtig sei, bewies RUDZINSKY-RUDNO (Inauguraldissertat. Würzburg), indem er aus derselben Salze der zweibasischen Oxycamphersäure darstellte.

Auf Veranlassung von FITTIG unternahm es der Vf., das Verhalten der Camphansäure eingehender zu untersuchen und eventuell aus derselben das Lacton selbst darzustellen.

Er beschreibt die Darstellung der Camphansäure, deren Bildung aus der Camphersäure sich durch folgende Gleichungen ausdrücken läfst:





Bei der trocknen Destillation entstehen unter Kohlensäureabspaltung *Campholacton*, , und *Lauronolsäure*, C_8H_{13}—COOH. Die Zersetzung der Camphansäure ist demnach analog derjenigen anderer Lactonsäuren, speziell der Terebinsäure.

Von der Lauronolsäure wurde das Calcium- und Silbersalz dargestellt. Wird die Lösung des aus dem Lacton entstehenden Bariumsalzes nach genügender Konzentration durch Salzsäure zersetzt, so entsteht eine wenig beständige Oxysäure, C_8H_{14}.OH.COOH, deren Bariumsalz analysiert wurde. (LIEB. Ann. **227**. 1—12. Ende Jan.)

E. Guignet, *Über die Existenz des Glycyrrhizins in mehreren Pflanzenfamilien.* (C. r. **100**. 151—53. [19.*] Jan.)

Ch. Tanret, *Über das Vincetoxin.* Die Lösung, welche man erhält, wenn man Asclepiaswurzel mit wässerigem Alkohol auszieht, trübt sich, wie bekannt, beim Erwärmen und wird beim Abkühlen wieder klar. Diese Eigenschaft verdankt die Lösung einem neuen Glykosid, welches der Vf. Vincetoxin nennt. Seine Formel ist $C_{16}H_{12}O_6$. Es hat also dieselbe prozentische Zusammensetzung wie das Glycyrrhizin, $C_{48}H_{36}O_{18}$. Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen sind im Originale ausführlich angegeben. (C. r. **100**. 277 279. [2.*] Febr.)

A. Villiers, *Über die Bildung von Ptomaïnen bei der Cholera.* Der Vf. hat nach der Methode von STAS aus zwei Choleraleichen ein durch seine alkalische Reaktion und seine chemischen Reaktionen gut charakterisiertes Alkaloid extrahiert. Dasselbe fand sich in beträchtlicher Menge im Darme (0,02 g krystallisiertes Chlorhydrat), in den Nieren spurenweise und in der Leber und im Herzblute fast gar nicht. Das Alkaloid ist flüssig, besitzt einen scharfen Geschmack und einen starken, an Weifsdorn erinnernden Geruch. Der Vf. giebt die Reaktionen des Alkaloides und das physiologische Verhalten desselben an. (C. r. **100**. 91—93. [12.*] Jan.)

C. Beyer, *Über ein Homologes des Chinolins.* Vorläufige Mitteilung. Nach den Untersuchungen von PAULY (Ann. Chem. Pharm. **187**. 222), sowie von ENGLER und HEINE (Ber. Chem. Ges. **6**. 642), entsteht aus Anilin, Aceton und Phosphorsäureanhydrid oder aus salzsaurem Anilin und Aceton eine Base der Zusammensetzung $C_6H_5NC\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$. Aus dieser Base konnte vielleicht nach Analogie der SKRAUP'schen Chinolinsynthesen durch die oxydierende Wirkung des Nitrobenzols ein methyliertes Indol entstehen: $C_9H_{11}N + O = C_9H_9N + HO_2$. Als zur experimentellen Prüfung dieser Annahme Anilin mit Aceton, Nitrobenzol und Salzsäure im Rohr erhitzt wurden (beim Öffnen der Röhren entweicht ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas: Chlormethyl?), resultierte nach dem Ablassen des überschüssigen Nitrobenzols und Acetons eine ebenfalls mit Wasserdampf aus der alkalischen Lösung überzutreibende Base, die sich bei der näheren Untersuchung als ein Chinolinderivat von der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}N$ erwies.

Analysiert wurde das Platinsalz: fleischfarbene, krystallwasserfreie Nadeln vom Schmelzpunkt 227°. Die Analyse stimmt auf die Zusammensetzung: $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$. Das Pikrat: aus Aceton umkrystallisiert, bildet schöne gelbe glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 170°. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_{11}H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Das Chromat: $(C_{11}H_{11}N)_2Cr_2O_7H_2$ krystallisiert aus Wasser, in dem es leichter löslich ist, als die Chromate anderer Chinolinderivate, in schönen gelbroten Nadeln. Die Chromoxydbestimmungen bestätigen die obige Formel. Die aus dem Pikrat durch Ammoniak abgeschiedene Base ist ein schwach gelb gefärbtes Öl von chinolinartigem, aber süfslich angenehmen Geruch. Eine genaue Siedepunktbestimmung steht noch aus. Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind in Wasser leicht löslich.

Die günstigsten Bedingungen zur Darstellung der Base, die übrigens auch in geringer Menge durch Erhitzen von Anilin, überschüssiger Salzsäure und Aceton oder Mesityloxyd entsteht, wird Vf. noch ausfindig zu machen suchen, auch andere „Kondensationsmittel" in Anwendung bringen. (Journ. pr. Chem. **31**. 47—48. Ende Jan., Leipzig.)

W. A. Shenstone. *Alkaloide der Brechnufs. III. Einige Versuche mit Strychnin.* In Fortsetzung seiner früheren Versuche über das Strychnin hat der Vf. die Einwirkung von Brom auf das Alkaloid, sowie die von Salpetersäure auf Bromstrychnin und Strychnin selbst studiert. Das Strychnin kann leicht und vollständig in Monobromstrychnin umgewandelt werden, wenn man seine salzsaure Lösung in etwa 50 Tln. Wasser mit Brom versetzt. Das harzige Produkt, welches LAURENT bei seinen Versuchen für das Hauptprodukt angab, ist ein Dibromid des obigen Monobromstrychnins und hat die Formel: $C_{21}H_{21}BrN_2O_2Br_2$. Durch vorsichtigen Zusatz einer Lösung von Brom in Chloroform zu einer Lösung von Monobromstrychnin in derselben Flüssigkeit wurde eine harzige Verbindung erhalten, welche wahrscheinlich Dibromstrychnin ist. Versetzt man Bromstrychnin, sowie auch Strychnin selbst, mit starker Salpetersäure, so werden neben den Nitrostrychninen verschiedener Beobachter geringe Mengen eines 1 : 2 : 4 : 6 Trinitrophenols erhalten. Die letzte Beobachtung ist von Bedeutung, da sie in Strychnin das Vorhandensein eines Benzolrings und wahrscheinlich auch eine Hydroxylgruppe anzeigt. (Chem. N. **51**. 47. 23. [15.] Jan. London, Chem. Soc.)

Carl Julius Bender, *Über ein krystallisiertes Alkaloid aus der Wurzelrinde von Punica Granatum.* Der Vf. ist durch eine Reihe eingehender Arbeiten über die Alkaloide der Granatwurzelrinde zu der Überzeugung gelangt, dafs diese Rinde aufser zwei amorphen Basen nur ein krystallisationsfähiges Alkaloid enthält, welches er *Punicin* nennt. Er beschreibt die Darstellung desselben, sowie einige Salze. (Pharm. Centralh. **26**. 53 bis 54.)

C. J. Bender, *Über die Darstellung des Pilocarpins.* (Pharm. Centralh. **26**. 75—77.)

H. A. Miers, *Krystallographie des Bromstrychnins.* Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an und bilden meistens rechteckige Tafeln. (Chem. N. **51**. 47. 23. [15.] Jan. London, Chem. Soc.)

Georg Baumert, *Über das Verhalten des Lupinidins zu Äthyljodid.* (LIEB. Ann. **227**. 207—20. Ende Jan.)

E. Jahns, *Über das Eucalyptol.* Nach der Untersuchung von CLOEZ (1870) enthält das ätherische Öl der Blätter von Eucalyptus globulus neben anderen, nicht näher charakterisierten Bestandteilen hauptsächlich einen bei 170—178°, in reinem Zustande bei 175° siedenden Anteil, der von ihm als *Eucalyptol* bezeichnet wurde, und dem er die Formel $C_{12}H_{20}O$ gab. Zu wesentlich anderen Resultaten gelangten FAUST und HOMEYER (Ber. Chem. Ges. **7**. 63), doch beziehen sich deren Angaben zweifellos auf ein anderes Produkt. Der Vf. benutzte ein von H. TROMMSDORFF bezogenes Öl, welches blafsgelb, dünnflüssig und von campherartigem Geruche war, spez. Gewicht 0,921 bei 15°, Siedep. 170—180°. Durch Fraktionieren hieraus ein einheitliches Produkt von konstantem Siedepunkte zu gewinnen, gelang nicht. Die einzelnen Fraktionen ergaben bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

	171—172°	173—174°	174—175°	175—178°
C	79,86	79,03	78,43	78,05 p. c.
H	11,64	11,56	11,55	11,67 p. c.

Das zwischen 175 und 178° aufgefangene Destillat entspricht am besten der Formel $C_{10}H_{18}O$ (ber. 77,92 C und 11,69 H); den niederen Fraktionen ist ein Körper von höherem Kohlenstoffgehalte, wahrscheinlich ein Terpen, beigemengt, dessen Siedepunkt dem des Eucalyptols so nahe liegt, dafs eine Trennung durch fraktionierte Destillation nicht möglich ist.

Die Verbindung $C_{10}H_{18}O$, für welche der Vf. einstweilen den Namen Eucalyptol beibehält, obwohl sie kein reines Produkt ist, gleicht in ihren Reaktionen derart dem isomeren Cajeputol und Cyneol, daſs Identität zu vermuten war. Um diese feststellen zu können, war die Reindarstellung des Eucalyptols erforderlich, die leicht nach der zweckmäſsigen Methode gelang, welche WALLACH und BRASS (LIEB. Ann. **225**. 291) bei der Reinigung des Cyneols in Anwendung brachten. In das rohe, in einer Kältemischung befindliche Eucalyptol wurde trocknes Salzsäuregas eingeleitet, bis die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt war. Es trat hierbei keine Färbung auf. Die an der Luft leicht zerflieſsende Salzsäureverbindung wurde scharf abgepreſst, mit Wasser zersetzt und das abgeschiedene Öl in gleicher Weise nochmals mit Salzsäure behandelt. Schlieſslich wurde das Eucalyptol nach dem Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge und Waschen mit Wasser, bis zur Entfernung der letzten Spur Salzsäure, getrocknet und rektifiziert. Es siedete jetzt konstant bei 176—177° (Quecksilberfaden ganz im Dampfe), besaſs das spez. Gew. 0,923 bei 16° und war optisch inaktiv. Der Geruch war rein campherartig. Die Analyse ergab 77,98 C und 11,81 H.

Ebenso, wie das Eucalyptol in seinen physikalischen Eigenschaften vollkommen mit dem Cyneol (vergl. WALLACH l. c.) übereinstimmt, gleicht es diesem und dem Cajeputol auch in den chemischen Reaktionen, so daſs an seiner Identität mit diesen beiden, von WALLACH als identisch erkannten Körpern kaum noch zu zweifeln ist. Es verhält sich gegen Natrium, Brom, Jod und Chlorwasserstoff ganz ebenso, wie dies vom Cajeputol bekannt ist und von WALLACH und BRASS für das Cyneol gefunden wurde. Die für das Cajeputöl charakteristische Brom- und Jodreaktion, am besten in der von FLÜCKIGER (Pharm. Chem. 351) angegebenen Weise (man befeuchtet die Wandungen eines Reagierglases mit dem Öle und läſst Bromdampf hineinfallen, dann bedeckt sich die Gefäſswand mit gelben Krystallen) auszuführen, läſst sich ebenso schön mit dem Eucalyptusöle hervorrufen und wird auch bei anderen Ölen als Mittel benutzt werden können, die Anwesenheit von Cajeputol zu konstatieren. Zur Unterscheidung des Öles von Euc. Globulus von dem in der Technik gebrauchten, sogen. australischen Eucalyptusöle läſst sich die Bromreaktion gleichfalls trefflich verwerten. Das sich gleich verhaltende Cajeputöl ist durch seine Linksdrehung zu unterscheiden.

Über das Terpen, welches das Eucalyptol begleitet, läſst sich Genaueres nicht angeben, da die Reindarstellung nicht gelang. Es scheint sich leicht zu oxydieren, und wird als Ozonträger vermutlich eine nicht unwesentliche Rolle bei der therapeutischen Verwendung des rohen Eucalyptols spielen. Anderenfalls wäre es befremdlich, wenn das Eucalyptol sich wirksamer erwiese, als das identische Cajeputol. (Arch. Pharm. [3.] **23**. 53 bis 56.)

8. Technische Chemie.

Mactear, *Über die Verteilung und Kondensation der Gase in den Bleikammern.* (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884. 224; Pol. J. **255**. 296—99.)

Edward Divers und **T. Shimidzu,** *Über die Umwandlungen der Sodarückstände, welche die Wiedergewinnung des darin enthaltenen Schwefels beeinflussen.* Wenn Sodarückstände in Haufen an der Luft lagern, so nimmt ihr Hauptbestandteil, das Schwefelcalcium, zunächst Wasser auf. Diese Wasseraufnahme ist Vorbedingung für die Bildung von Thiosulfat und Polysulfiden, da trocknes Calciumsulfid nur zu Sulfit oder Sulfat oxydiert wird. Die Schwerlöslichkeit des Schwefelcalciums verursacht nun bei der Verarbeitung der Rückstände auf Schwefel die meisten Schwierigkeiten. Die chemischen Prozesse, die sich hierbei vollziehen, haben die Vff. studiert und die Resultate in der vorliegenden Arbeit veröffentlicht.

Vorausgeschickt ist eine Charakteristik der in Frage kommenden Schwefelverbindungen des Calciums, welche bereits früher von DIVERS untersucht wurden. Calciumhydrosulfid bildet farblose, äuſserst leicht lösliche Krystalle von der Formel $Ca(SH)_2 + 6aq$, welche nur in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, an der Luft aber unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerflieſsen und in das schwer lösliche Calciumhydroxysulfid, $Ca(OH)(SH) + 3aq$, übergehen. Letzteres Salz ist identisch mit dem von früheren Chemikern als $CaS + 4aq$ beschriebenen. In wässeriger Lösung zerfällt es alsbald in fast unlösliches Hydroxyd und in leicht lösliches Hydrosulfid; in mäſsig konzentrierter Calciumhydrosulfidlösung ist das Hydroxysulfid unlöslich und unzersetzlich. An der Luft entwickelt es Schwefelwasserstoff und absorbiert Kohlensäure und Sauerstoff: beim Erhitzen zersetzt es sich.

Das Calciumsulfid der Rückstände geht durch Wasseraufnahme jedenfalls zunächst in das Hydroxysulfid über:

$$CaS + H_2O = Ca(SH(OH),$$

und wird dadurch die Quelle des Hydrosulfids bei der Auslaugung. An der Hand seiner Beobachtungen kritisiert Vf. einige patentierte Prozesse zur Schwefelregenerierung und weist auf die Nachteile, resp. falschen Voraussetzungen derselben hin. Zur Gewinnung von verwendbarem Schwefelwasserstoffe empfiehlt er, folgenden Weg zu versuchen: durch eine Batterie von (4) mit Sodarückständen beschickten Kesseln soll ein Dampfstrom geleitet werden, event. gemischt mit reiner Kohlensäure, falls letztere billig genug herzustellen ist.

Ein Haufen feuchten Sodarückstandes besteht aus einem Gemische von Calciumsulfid, -hydrosulfid, -hydroxysulfid und -hydroxyd, sowie Schwefelwasserstoff. Die Luft oxydiert den Schwefelwasserstoff, der sich durch Wirkung der Feuchtigkeit stets neu entwickelt, zu Schwefel und Wasser.

Um festzustellen, ob auch Sulfide oxydiert würden, leitete Vf. längere Zeit einen Strom kohlensäurefreie Luft durch Lösungen von Calciumhydrosulfid, -hydroxysulfid und -pentasulfid. In allen Fällen entwich reichlich Schwefelwasserstoff; in der Flüssigkeit waren Spuren von Thiosulfat nachweisbar, die Lösung des Pentasulfids schied außerdem Schwefel ab. Die Menge des Thiosulfates war so gering, daß sie jedenfalls nur der Oxydation des Schwefelwasserstoffes zuzuschreiben ist. Verf. schließt daraus, daß auch in den Rückständen die Oxydation sich auf den Schwefelwasserstoff beschränkt. Wenn sich wirklich etwas Calciumsulfit bildete, welches durch Wechselwirkung mit dem Schwefelwasserstoffe Thiosulfat liefern würde, so wäre doch die Menge zu gering, um den Oxydationsprozeß der Rückstandsmasse zu erklären. Dagegen bietet eine andere Reaktion dazu die Möglichkeit, nämlich die Einwirkung des Schwefels auf Calciumhydroxyd:

$$3\,Ca(OH)_2 + 12\,S = CaS_2O_3 + 2\,CaS_5 + 3\,H_2O.$$

Unter gewöhnlichen Verhältnissen geht dieselbe zwar erst beim Kochen vor sich, man darf aber annehmen, daß der naszierende Schwefel schon in der Kälte dieselbe Wirkung ausübt, die der gewöhnliche erst bei erhöhter Temperatur hat. Die Annahme, daß der Schwefel vorzugsweise das Calciumhydroxyd angreift, ist nicht ungerechtfertigt, da er das Hydrosulfid nur in konzentrierter Lösung in Pentasulfid überführt, welches durch Schwefelwasserstoff aber wieder zerlegt werden würde.

Sicherlich geht der Prozeß in der oben angegebenen Weise in heißen, feuchten Rückständen vor sich, womit nicht gesagt sein soll, daß er ausschließlich vor sich geht. Daß aber die obige Annahme der richtigen Deutung der in den Rückstandshaufen verlaufenden Prozesse mindestens sehr nahe kommt, folgt daraus, daß von Anfang an stets Thiosulfat und Pentasulfid neben einander nachweisbar sind, sowie daß letzteres wenigstens anfangs in erheblichem Überschusse vorhanden ist. Allmählich wird das Pentasulfid allerdings weiter zu Thiosulfat und Schwefel oxydiert, welcher letztere mit überschüssigem Kalk von neuem reagiert. (Journ. Soc. Chem. Ind. **3.** 550; Chem. Ind. **8.** 8.)

R. und W. Fresenius, *Über Portlandcement und über den Nachweis von fremden Zusätzen zu demselben.* (Ztschr. anal. Chem. **24.** 66—71.)

J. H. Stebbins jun., *Über die spektroskopische Untersuchung von Lauth's Violett und Methylenblau.* (Journ. Amer. Chem. Soc. **6.** 304—5.)

M. Carey Lea, *Über Kombinationen von Silberchlorid, -bromid und -jodid mit Farbstoffen.* Einfluß des Lichtes auf diese Mischungen. (Amer. Journ. of Science [3.] **29.** 53 bis 55.)

Kleine Mitteilungen.

Zeuge und Papier etc. mittels Thonseife undurchdringlich gegen Feuchtigkeit zu machen, von W. Hermann Krätzer. In den Rheingegenden war es, wo man zuerst begann, Tapeten für feuchte Zimmer mit Thonseife zu verfertigen. Beyermann u. Mons ließen sich vor mehr als 50 Jahren Patente erteilen auf ihr Verfahren, Wollenzeuge, Papier, Leinwand etc. gegen Wasser undurchdringlich zu machen.

Um Baumwolle, Hanfgewebe, Tuch gegen Feuchtigkeit undurchdringlich zu machen, bedient man sich folgender Lösung: 500 g weiße Seife (hierunter ist weiße Olivenseife zu verstehen, doch kann nach Beschaffenheit der Zeuge auch Leinöl-, Fett-, Talg- und andere Seife benutzt werden), werden in 30 l Flußwasser in der Wärme aufgelöst, ohne daß die Flüssigkeit jedoch ins Kochen gerät; weiterhin löst man in 30 l Wasser 1 kg Alaun auf und giebt 85 g flandrischen

Leim hierzu. Die gegen Feuchtigkeit undurchdringlich zu machenden Stoffe aus Baumwolle, Leinengespinnst etc. taucht man in die heiße, jedoch nicht kochende Mischung ein, zieht dieselben, nachdem sie völlig durchtränkt sind, wieder aus der Lösung heraus, und richtet dann, wie gewöhnlich, zu.

Soll Leinwand undurchdringlich gemacht werden, so löst man 170 g Seife in $6^1/_2$ l Regenwasser, gleichwie man auch 340 g Alaun in gleichviel Wasser auflöst. Die so bereiteten Lösungen mischt man jedoch nicht zusammen, sondern erhitzt sie bis zum Siedepunkte; die undurchdringlich gegen Feuchtigkeit zu machende Lösung taucht man dann zunächst in die Seifen- und hierauf in die Alaunlösung.

Um Papier undurchdringlich zu machen, kocht man 56 g venetianische Seife in $6^1/_2$ l Wasser ca. 8 Minuten, dann bereitet man eine Auflösung von 340 g Alaun in $6^1/_2$ l Wasser, giebt eine Auflösung von 112 g flandrischen Leim hinzu, vermischt letztere mit der Seifenauflösung und taucht nunmehr das Papier in die schwach erhitzte Auflösung. Um das Papier zu trocknen, werden die Bogen aufeinander gelegt, stark gepreßt und nach einigen Tagen zum Trocknen aufgehangen.

Beyermann wendete jedoch keinen Leim an. Er nahm 112 g weiße Marseiller Seife, löste sie in $6^1/_2$ g kochendem Wasser auf, und in anderen $6^1/_2$ l 166 g Alaun. Beide Lösungen erhitzt man auf 87,5° C., bringt dann die Wollenzeuge zunächst in das Seifenwasser und dann sofort in das Alaunwasser und trocknet die Zeuge an der Luft. Für Baumwollzeuge benutzt man zweimal soviel Alaun und Seife in der gleichen Menge Wasser; für Papier und Leinwand dreimal soviel, und für Seide nimmt man viermal soviel.

Die Thonseife ersetzt gewissermaßen das Kautschuk vollständig in der wasserdicht machenden Eigenschaft des letzteren, und ist sehr geeignet zur Behandlung von Gegenständen aller Art, welche überhaupt vor Nässe geschützt werden sollen; außerdem erhält die Thonseife die imprägnierten Gegenstände, wenn diese biegsam bleiben sollen, geschmeidig, indem diese Seife auch nach dem Austrocknen eine große Zähigkeit besitzt.

Nach Alwin Engelhardt ist die Thonseife auch zu Überzügen für metallische Gegenstände, welche einen hohen Wärmegrad erleiden müssen, empfehlenswert. An der Luft trocknen die damit überzogenen Gegenstände langsam, schneller jedoch, wenn sie einer Temperatur von 50° C. ausgesetzt werden. Die Bereitung der Thonseife für metallene Gegenstände ist folgende: Einer dünnen kochenden Kernseifenlösung giebt man so lange Alaun oder schwefelsaure Thonerdelösung hinzu, als noch weiße, wasserhaltende Thonerdeseife sich abscheidet; letztere wäscht man zur Entfernung der anhängenden Salzlösungen aus und befreit sie durch Erwärmen von ihrem Hydratwasser. Hierdurch wird sie transparent und ist in jedem Verhältnisse in warmem Terpentinöle löslich. Ist die Lösung dick und klar wie Dammarlack geworden, so ist der Lack für die metallenen Gegenstände fertig. Die geeignetste Seife zur Bereitung der Thonerdeseife ist in diesem Falle eine gute, gelblich gefärbte, harzhaltige Kernseife. (Gewerbebl. aus Würtemberg; D. Ind.-Ztg. **26**. 17.)

Verfahren zur Herstellung von Salicylsäure, von R. Schmitt. Werden die trocknen Phenolate der Alkalien und Erdalkalien bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von trockner Kohlensäure so lange ausgesetzt, als Absorption stattfindet, so bilden sich quantitativ die Alkali-, resp. Erdalkalisalze des sauren kohlensauren Esters, speziell aus dem Phenolnatrium Phenylnatriumcarbonat:

$$C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_5O.CO.NaO.$$

Werden diese Salze auf 120—140° in einem luftdicht verschliessbaren Hochdruckkessel einige Stunden erhitzt, so geht die molekulare Umsetzung in das einfach salicylsaure Salz ohne Abspaltung von Phenol quantitativ vor sich; Phenylnatriumcarbonat z. B. lagert sich in salicylsaures Natrium um:

$$C_6H_5O.CO.NaO = C_6H_4.COONa.OH.$$

Das so erhaltene salicylsaure Salz wird in Wasser gelöst, die Salicylsäure durch eine Mineralsäure gefällt und durch Umkrystallisieren gereinigt. Oder es werden die Phenolate der Alkalien und Erdalkalien scharf getrocknet in einen Kessel gefüllt; hierauf wird durch eine Druckpumpe so lange trockne Kohlensäure eingepumpt, als zur Bildung der phenylkohlensauren Salze nötig ist. Während des Einpumpens der Kohlensäure muß der Kessel gut gekühlt werden. Derselbe wird dann geschlossen, während die Kohlensäure noch nicht vollständig absorbiert und noch Überdruck vorhanden ist. Hierauf überläßt man die Masse einige Stunden sich selbst, um die vollständige Umwandlung der Phenolate in die phenylkohlensauren Salze zu ermöglichen. Der Kessel wird dann einige Stunden in einem Luftbade auf 120—140° erhitzt, um die Umsetzung in normal salicylsaure Salze zu bewirken.

Die trocknen Phenolate werden ferner in einen Kessel gefüllt, dann wird soviel feste Kohlensäure eingeschüttet, als zur Bildung der phenylkohlensauren Salze nötig ist, der Apparat schnell geschlossen und weiter wie vorhin verfahren. (Pol. J. **255**. 259.)

Riemenschmiere, nach GINTL. Gewöhnlich verwendet man für Transmissionsriemen, um ein Abrutschen derselben von den Scheiben der Transmissionen zu verhindern, eine zusammengeschmolzene Mischung von 1 Tl. Kolofonium und $1^1/_2$--2 Tln. Rindstalg. Nach dem Vf. soll man Leinölbleiseife verwenden, die man erhält, indem man 9 Tle. Leinöl mit 4 Tln. fein gebeuteltem Bleiglätte unter Zusatz von einer Kleinigkeit Wasser so lange kocht, bis eine herausgenommene Probe sogen. Pflasterkonsistenz hat. Um dies zu konstatieren, läfst man einige Tropfen der kochenden Masse auf kaltes Wasser fallen und probiert mit dem Daumen und Zeigefinger, ob der erkaltete Tropfen noch schmierigölig ist oder sich zu einem Kügelchen zusammendrehen lassen kann. Ist letzter Punkt beim Kochen eingetreten, so nimmt man es vom Feuer, läfst es etwas abkühlen und setzt, so lange es noch warm ist, langsam soviel Terpentinöl zu, dafs eine dickliche crêmeartige Masse erhalten wird. Da jedoch Terpentinöl durch die Reibung auf dem Riemen schnell verdunstet, schlägt CAMPE vor, zum Verdünnen eine Mischung aus gleichen Teilen von gutem gereinigten Rüb- und Terpentinöle oder Petroleum zu verwenden, zumal dadurch der Riemen gleichzeitig etwas Nahrung bekommt und geschmeidig erhalten wird. Nach Pol. Journ. soll auch eine recht gute Friktionsschmiere erhalten werden, wenn man $^1/_2$ kg in kleine Stücke zerschnittenen Gummi elasticum oder statt dessen, da es viel billiger ist, 0,625 kg alten Gummi (Scheiben, Flaschenringe oder Schlauch) mit $^1/_2$ kg Terpentinöl durch 24 Stunden aufquellen läfst, sodann $1^1/_2$ kg Fischthran zusetzt und durch Kochen auflösen läfst; hierauf setzt man 0,400 kg Kolofonium, 0,500 kg gelbes Wachs (Ceresin) und 0,500 kg Rindstalg zu, erwärmt dies bis zur Lösung vorgenannter Stoffe und läfst es erkalten. Den Zweck wird man wohl erreichen, doch ist diese Schmiere etwas teurer. (Ztschr. f. Spiritusind. 1884. 1024.)

Silberähnliche Legierungen. Für Legierungen von silberähnlicher, schön weifser Farbe giebt der „Metallarbeiter" mehrere Mischungsverhältnisse an. Das *Minargent* besteht dem Gewichte nach aus 100 Kupfer, 70 Nickel, 5 Wolfram und 1 Aluminium; das *Warnemetall* aus 10 Zinn, 7 Nickel, 7 Wismut und 3 Kobalt; sodann das *Trabutmetall* aus 87,5 Zinn, 5,5 Nickel, 5 Antimon und 2 Wismut. (D. Ind.-Ztg. **26.** 8.)

Inhalt: Allain Le Canu, J., Verb. von Essigäther mit Chlorcalcium 181. — Allen, W., und A. Kölliker, Derivate des Triphenylcarbinbromürs 184. — Baumert, G., Verh. des Lupinidins zu Äthyljodid 188. — Béchamp, A., Polarimetrische Versuche mit einer Lösung von Baumwolle in Schweizer'scher Flüssigkeit 184. — Behrmann, A., und A. W. Hofmann, Umw. der Citronensäure in Pyridinverbb. 181. Bender, C. J., Darst. des Pilocarbins 188; Krystallis. Alkaloid aus der Wurzelrinde von Punica Granatum 188. — Beyer, C., Homologes des Chinolins 187. — Divers, Edw., und T. Shimidzu, Umwandlungen der Sodarückstände 189. — Dobbin, L., und O. Masson, Einw. der Halogene auf die Trimethylsulfinsalze 182. — Duvillier, E., und H. Malbot, Bildung von Tetramethylammoniumnitrat 183. — Fittig, R., Vinakonsäure 181. — Fresenius, R. u. W., Prüfung des Portlandcements 190. — Gintl, Riemenschmiere 192. — Guignet, E., Glycyrrhizin in Pflanzenfamilien 187. — Henry, L., Halogensubstitutionsprodukte der Propionsäure 178. — Jahns, E., Eucalyptol 188. — James, J. W., Einw. von Chlor auf Rhodanäthyl 181. — Kauder, E., Einw. von Fünffachchlorphosphor auf Succinylverbb. und Weinsäure 179. — Kent, W. H., und B. Tollens, Milchzucker und Galaktose 184. — Krätzer, W. H., Zeuge und Papier etc. mittels Thonseife undurchdringlich zu machen 190. — Lea, M. Carey, Kombinationen von Silberchlorid, -bromid und -jodid mit Farbstoffen 190. — Mac Gowan, G., Abkömmlinge der Methylsulfonsäure 179. — Mactear, Verteilung und Kondensation der Gase in den Bleikammern 189. — Miers, H. A., Krystallographie des Brucinstrychnins 188. — Morley, H. F., und A. J. Green, Propylenchlorhydrin 181; Einw. v. Zinkäthyl auf das Benzoat des Propylenchlorhydrins 181. — Neugebauer, E. L., Äthylester und Amid der Normal-γ-Oxyvaleriansäure 179. — v. Pechmann, H., und W. Welsh, Bildung von Pyridinderivaten 185. — Reformatzky, S., Kohlenwasserstoff C_8H_{14} aus Allyldiäthylcarbinol 177. — Remsen, J., Sulfinide 186. — Röder, F., Vinakonsäure 181. — Schatzky, E., Einw. von Jodallyl, Jodbutyl und Zink auf Aceton 183. — Schmitt, R., Herstellung von Salicylsäure 191. — Schulze, K. E., Hochsiedende Phenole, in Steinkohlen enthalten 184. — Shenstone, W. A., Alkaloide der Brechnufs 188. — Silberähnliche Legierungen 192. — Stebbins, J. H. jun., Lauth's Violett und Methylenblau 190. — Stuart, C. M., Nitrobenzalmalonsäuren 184. — Tanret, Ch., Vincetoxin 187. — Terrisse, A., Naphtalinfluoresceïn und Naphtaleosin 184. — Villiers, A., Bildung von Ptomaïnen bei der Cholera 187. — Weinstein, L., Hydropiperinsäure 185. — Woringer, L., Camphansäure 186.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 11. **Chemisches** 18. März 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, meist system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Hugo de Vries, *Untersuchungen über die Diffussion der Flüssigkeiten.* (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **3.** 375—82.)

J. H. Gladstone, *Über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnis der Brechungsäquivalente.* Vf. hat die Brechungsäquivalente (Produkte der spezifischen Brechung und der Atomgewichte) der meisten Elemente, wie folgt, festgestellt:

	Atomgewicht	Brechungs-Äquivalente		Atomgewicht	Brechungs-Äquivalente
Aluminium	27	7,7	Lanthan	139	23,0
Antimon	120,2	24,1	Lithium	7	3,5
Arsen	75	15,4	Magnesium	24	6,7
Barium	137	15,8	Mangan	54	11,5
Beryllium	9,1	5,0	„ (in Permanganaten)	54	ca. 25
Bismut	208	38,2	Natrium	23	4,4
Blei	207	24,3	Nickel	58	9,9
Bor (in Boraten)	11	ca. 4	Palladium	106	21,6 ?
Brom	80	15,3	Phosphor	31	18,3
Cadmium	112	13,1	Platin	195	24,7
Cäsium	133	19,2	Quecksilber	200	19,4 ?
Calcium	40	10	Rhodium	104,3	23,6 ?
Cer	141	20	Rubidium	85,5	12,1
Chlor	35,5	9,9	Sauerstoff (einfach gebund.)	16	2,8
Chrom	52,1	15,3	„ (doppelt gebund.)	16	3,4
„ in Chromaten	52,1	ca. 22	Schwefel	32	16,0
Cobalt	57	10,4	„ (einfach gebund.)	32	14,1
Didym	145	23,2	Selen	79	30,5
Eisen Fe^{III}	56	11,6	Silber	108	13,2
„ Fe_2^{IV}	56	19,4	Silicium	28,2	7,4
Fluor	19	1,6 ?	„ (in d. Kieselsäure)	28,2	ca. 6
Gold	196,6	23,1	Stickstoff	14	4,1
Jod	126,8	24,5	„ (in Basen u. Oxyden)	14	5,1
Kalium	39,1	7,85	Strontium	87,5	13,0
Kohlenstoff	12	5	Thallium	204,2	20,4
„ (doppelt gebund.)	12	6,1	Titan	48	24,6
Kupfer	63,3	11,5	Uran	239	19,5

	Atomgewicht	Brechungs-Äquivalente		Atomgewicht	Brechungs-Äquivalente
Vanadin	51,3	24,8?	Zinn (Sn^{II}) . . .	118	27,0?
Wasserstoff . . .	1	1,3	„ (Sn^{IV}) . . .	118	18,6?
Zink	65	9,8	Zirkonium . . .	89,6	21,2

(Amer. Journ. of Science [3.] **29**. 55—57.)

Edward L. Nichols, *Eine spektrophometrische Studie über Farbstoffe.* Vortrag. gehalten in der Versammlung der amerik. Gesellsch. zur Förderung der Wissensch. zu Philadelphia. (Amer. Journ. of Science [3.] **28**. 342—48.)

Joseph Maria Eder, *Über das Verhalten der Haloidverbindungen des Silbers gegen das Sonnenspektrum und die Steigerung der Empfindlichkeit derselben gegen einzelne Teile des Spektrums durch Farbstoffe und andere Substanzen.* (Monatsh. f. Chem. **6**. 1—47. Jan. [4. Dez. 1884.] Wien, Labor. der Staatsgewerbeschule.)

E. H. v. Baumhauer, *Über einen Thermoregulator von sehr einfacher Konstruktion, der auch als Registrierthermometer benutzt werden kann.* In einem gewöhnlichen Probiercylinder *A* (Fig. 1) wird mittels eines durchbohrten Korkes oder Kautschukstopfens, oder besser noch durch Lötung vor der Lampe, ein engeres Rohr, *B*, hermetisch befestigt, das an beiden Enden offen und am unteren Ende konisch ausgezogen ist. Das andere Ende ist durch eine Hülse mit Schraubengang mit einem messingenen Kniestücke verbunden, von derselben Art, wie sie allgemein für Gasleitungen verwendet werden; oberwärts, zentrisch über dem unteren Rohre, hat dieses Stück eine runde Durchbohrung, die mit einem Ringe von Leder gefüttert ist, in welchem sich ein drittes Rohr, *C*, enger noch als *B*, mit Hilfe von ein wenig Fett willig, aber gasdicht verschieben läfst. Der Raum, welcher zwischen den Röhren *A* und *B* und nach unten von dem Quecksilber eingeschlossen wird, ist die Luftkammer; die Ausdehnung der hier eingeschlossenen Luft bringt zusammen mit der beinahe gänzlich zu vernachlässigenden Ausdehnung des Quecksilbers die regulierende Wirkung des Apparates hervor, und die Empfindlichkeit desselben hängt demnach von dem Verhältnisse des Volums der Luftkammer zu dem inneren Querschnitte der Röhre *B* ab. In dem Instrumente, das für Trockenschränke bestimmt ist und keiner gröfseren Genauigkeit als von etwa 2° C. bedarf, steigt das Quecksilber für eine Temperaturerhöhung von 1° C. nahezu um 1 mm in der Röhre *B*; da nun der Durchmesser dieser Röhre in gröfseren Apparaten derselbe bleiben kann, hat man es offenbar in der Hand, durch Vergröfserung der Luftkammer die Empfindlichkeit beliebig zu steigern. Die engste Röhre *C*, welche man heben und senken kann, führt mittels des Kautschukrohres *z* das Gas zu der Lampe, ihr unteres Ende ist schräg abgeschnitten und in ihr befindet sich, 1—1½ cm über dem unteren Ende eine feine Öffnung *o*, die (nach der Graduierung) vor der Lampe oder mit Hilfe einer Diamantspitze angebracht wird.

Fig. 1.

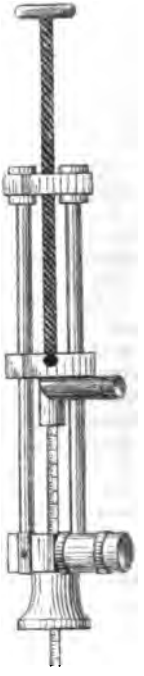


Fig. 2.

Behufs Füllung und Graduierung des Instrumentes wird es leer und ohne die Röhre

C in einem Paraffin- oder Ölbade mit eingelegtem Thermometer bis auf die höchste Temperatur erwärmt, für welche man den Apparat zu benutzen gedenkt. Bei dieser Temperatur angelangt, gießt man mittels eines kleinen Trichters so viel reines, erwärmtes Quecksilber in die Röhre B, daß dieselbe bis nahe an d gefüllt wird; die Luftkammer steht alsdann unter dem Drucke einer Atmosphäre plus der Quecksilbersäule de. Nachdem der Apparat sich abgekühlt hat, stellt man ihn in eine Kältemischung, um sich zu vergewissern, ob er so viel Quecksilber enthält, daß auch bei Winterkälte keine Luft durch das Quecksilber in die Luftkammer gelangen kann, was natürlich die sogleich zu beschreibende Graduierung der Röhre C wertlos machen würde.

Nachdem man in die Röhre C einen in Millimeter geteilten Papierstreifen eingeschoben, Röhre C in B eingesteckt und das Kniestück r mit der Gasleitung, das Kautschukrohr z mit der Lampe verbunden hat, wird das Öl- oder Paraffinbad langsam erwärmt. Man zieht von Zeit zu Zeit die Röhre C ein Stück heraus und notiert jedesmal, einerseits den Teilstrich, der mit der Fläche m übereinstimmt, andererseits die Temperatur, welche das Thermometer in dem Augenblicke angiebt, wo die Lampe erlischt; nach diesen Daten konstruiert man eine definitive Skala. Man hat jetzt nur noch die feine Öffnung o anzubringen, um das Intrument zum Gebrauche fertig zu stellen; das Gas tritt durch r ein, geht durch den ringförmigen Raum zwischen B und C, passiert die untere Öffnung von C und begiebt sich durch das Kautschukrohr z zu der Lampe. Sobald durch das Steigen des Quecksilbers die Mündung von C gesperrt ist, wird die Flamme nur noch durch die geringe Quantität Gas unterhalten, welche durch die Öffnung o entweicht; bedient man sich Bunsen'cher Brenner, so muß man darauf achten, den Luftzutritt abzusperren, oder doch jedenfalls so wenig Luft zutreten zu lassen, daß die Flamme nicht zurückschlagen kann.

Da dieser Apparat für alle Temperaturen unter 300° C. gebraucht werden kann, die Länge der eingeteilten Röhre C aber, wenn genügende Genauigkeit erreicht werden soll, zu groß wird, ist es besser, zwei solche Röhren zu benutzen; eine für Temperaturen unter 110° C., die andere für Temperaturen über 100° C. Für den letzteren Fall muß die Röhre B unten so erweitert werden, daß das Aufsteigen des Quecksilbers im engeren Teile dieser Röhre erst bei 100° C. anfängt.

Um zu verhüten, daß das Kautschukrohr z durch eine Knickung zugedrückt werde, daß es auf das Rohr C drücke und dies möglicherweise infolge einer Erschütterung zerbrechen könne, läßt man das Kautschukrohr auf einer kleinen Rolle aufliegen, die von einem dicken Messingdrahte getragen wird, der auf das Kniestück gelötet ist. Will man die Stellung der Röhre C genauer regulieren, als es die Schiebung aus freier Hand gestattet, so kann man an dem Kniestücke den kleinen, in Fig. 2 dargestellten Apparat anbringen, bei dem die Bewegung durch eine feine Schraube reguliert wird. In den meisten Fällen ist dies indessen ganz überflüssig.

Der Apparat läßt sich nun auch leicht zu einem Registrierthermometer umgestalten. Die Quecksilberfläche im Rohre B ist groß genug, um an Stelle des Rohres C einen Schwimmer anbringen zu lassen, der durch ein über die oben erwähnte Rolle laufendes Gegengewicht äquilibriert werden kann.

Übrigens muß noch bemerkt werden, daß in dem Thermoregulator die Höhe der Quecksilbersäule von den Änderungen des Barometerstandes unabhängig ist, da diese Säule allein unter dem Drucke der Gasleitung steht. Dagegen muß in dem Registrierthermometer den Änderungen des Luftdruckes Rechnung getragen werden. Die dieserhalb anzubringende Korrektion ist übrigens einfach genug. Sie kann unter Inachtnahme ausreichender Genauigkeit darauf beschränkt werden, den verzeichneten Thermometerstand um so viele Millimeter zu erhöhen oder zu erniedrigen, als das Barometer über oder unter 760 mm steht.

Es sei das Volum der in A eingeschlossenen Luft bei dem Drucke H (760 mm) und der Temperatur $t = Vt$: es sei der innere Querschnitt der Röhre B in Quadratmillimetern und h die Höhe der Quecksilbersäule in der Röhre B; wenn nun das Barometer um den Betrag Δ steigt, wird die Quecksilbersäule in B herabgedrückt, und zwar annähernd um den Betrag:

$$x = \frac{Vt}{Vt + (H + h + \Delta)\, s}\, \Delta.$$

Da Δ im Vergleiche zu H sehr klein ist, kann man auch schreiben:

$$x = \frac{Vt}{Vt + (H + h)\, s}\, \Delta,$$

und da der Querschnitt von B klein genommen werden kann und der Inhalt der Luft-

kammer sehr groſs, so daſs $(H + h)s$ der Gröſse Vt gegenüber vernachlässigt werden darf, so folgt aus dem letzten Ausdrucke:

$$x = \Delta.$$

(C. r. **99.** 370—74; Ztschr. anal. Chem. **24.** 42—46. Jan.)

3. Anorganische Chemie.

A. Müntz und **E. Aubin,** *Über die in der atmosphärischen Luft enthaltenen brennbaren Kohlenstoffverbindungen.* Die Vff. haben den Gehalt der atmosphärischen Luft an verbrennbaren Kohlenstoffverbindungen dadurch bestimmt, daſs sie die zuvor von Kohlensäure und Staubteilen befreite Luft über bis zur Rotglut erhitztes Kupferoxyd leiteten und dann die gebildete Kohlensäure bestimmten, oder, um dem Einwurfe zu entgehen, die kohlenstoffhaltigen Gase könnten durch das zur Entfernung der Kohlensäure dienende Kaliumhydrat teilweise zurückgehalten werden, bestimmten sie in zwei unter gleichen Umständen aufgefangenen gleichen Luftmengen in dem einen die Kohlensäure durch mit Kaliumhydrat getränkten Bimsstein, in dem anderen erst, nachdem sie es durch eine mit Kupferoxyd und Bimsstein gefüllte Glasröhre bei Rotglut geleitet hatten.

Die durch die Verbrennung der kohlenstoffhaltigen Verbindungen gefundene Menge Kohlensäure schwankte in Paris am Conservatoire des Arts et Métier von 0,0003 bis 0,001 Volumenproz.; dagegen betrug dieselbe auf der Ebene von Vincennes, wo die Luft nicht wie dort durch Leuchtgas und Produkte der unvollständigen Verbrennung verunreinigt ist, nur 0,0002 bis 0,0005, im Mittel 0,00033 Volumenproz. Die verbrennbaren Kohlenstoffverbindungen der Luft entsprechen somit etwa 1 p. c. der fertig gebildeten Kohlensäure der Luft.

Die Frage, ob die Kohlenwasserstoffe und andere kohlenstoffhaltige Verbindungen, wie z. B. der Alkohol, welche in die Luft entweichen, in den Kreislauf des organischen Lebens zurückkehren, oder ob nicht schlieſslich alle Kohlensäure der Luft in diese dem Kreislaufe entzogenen Verbindungen umgewandelt würde, ist zu verneinen, da durch die elektrischen Entladungen der Atmosphäre die gedachten Verbindungen verbrannt werden. (C. r. **99.** 871; Pol. Journ. **255.** 355—356.)

A. Joly, *Über ein krystallisiertes Hydrat der Phosphorsäure.* PELIGOT (1840) erhielt ein krystallisiertes Hydrat der Phosphorsäure von der Formel $PO_5,3HO$, welches sich aus einer sirupdicken Phosphorsäurelösung, deren Zusammensetzung jenem Hydrat nahezu entspricht, abscheidet. Die Krystalle bilden kannelierte Prismen, ähnlich denen des Salpeters. Hat man einmal eine kleine Menge derselben, so kann man damit leicht andere Lösungen von passender Konzentration zum Krystallisieren bringen. Das krystallisierte Hydrat löst sich in Wasser unter Temperaturerhöhung und schmilzt bei 41,75° (BERTHELOT). Als der Vf. eine groſse Menge solcher Krystalle dargestellt hatte, beobachtete er, daſs die Mutterlauge derselben mitunter in der Winterkälte vollständig erstarrte und bei 30° wieder schmolz. Die so erhaltenen Krystalle lösen sich im Wasser unter Temperaturerhöhung. Eine Untersuchung ergab die Zusammensetzung $PO_5,4HO$. (C. r. **100.** 447—50. [16.*] Febr.)

H. Moissan, *Neue Darstellungsweise des Phosphortrifluorids und Analyse desselben durch Einwirkung von Arsentrifluorid auf Phosphortrichlorid.* (C. r. **100.** 72—75. [2.*] Febr.)

Berthelot, *Thermochemische Untersuchungen über das Phosphortrifluorid.* Dieses von MOISSAN entdeckte Gas wurde im Kalorimeter in ein über Quecksilber abgesperrtes Fläschchen gebracht, welches überschüssige Kalilauge (1 Äq. = 2 l) enthielt und dann die entwickelte Wärmemenge gemessen. Die Absorption erfolgt leicht und rasch. Nach Beendigung des Versuches erhielt man durch Bestimmung der Gewichtszunahme des Kölbchens das Gewicht des absorbierten Fluorids. Dasselbe betrug in drei Versuchen 0,8845 g, 0,978 g, 0,955 g. Die diesen Gewichten entsprechenden Gasvolume liegen zwischen 240 und 260 ccm bei 15°, was mit der von MOISSAN gefundenen Dichte gut übereinstimmt. Das Gas rauchte übrigens kaum; es enthielt nur Spuren von Siliciumfluorid. Endlich konnte im Absorptionsprodukt mittels molybdänsaurem Ammoniak kaum die Gegenwart von Phosphorsäure nachgewiesen werden.

Die drei Versuche ergaben als Resultat für die durch PF_3 (88 g) entwickelte Wärme

$$+ 109{,}7 \text{ cal}, + 107{,}1 \text{ cal}, + 106{,}2 \text{ cal},$$

im Mittel + 107,7 cal. Diese Zahlen stimmen weniger gut überein, als man erwarten durfte, allein die Abweichung dürfte sich durch die etwas verwickelte Natur der Reaktion erklären; denn die Umwandlung des Phosphortrifluorids durch die Alkalien ist nicht der

des Phosphortrichlorids analog, d. h. es bildet sich nicht blofs ein Fluorid und ein Phosphit, etwa im Sinne der Gleichung:

$$PF_3 + 5(KO,HO) = 3KF + PO_3,2KO,HO + 4HO.$$

Zuerst kamen dem Vf. in dieser Beziehung Zweifel bei, indem er die entwickelte Wärme mit derjenigen verglich, welche durch die Einwirkung des flüssigen Phosphorchlorürs auf Kali entwickelt wird, nämlich + 132,4 cal; selbst mit Phosphorbromür wurde + 130,6 cal gefunden (BERTHELOT und LUGININ). Wenn die Reaktion dieselbe wäre, so müfste man schliefsen, dafs die Zersetzung des Phosphortrifluorids durch Wasser nur 30,5 cal entwickelt, d. h. weniger als die Hälfte von der des gasförmigen Chlorürs (+ 70,5 cal); hieraus müfste sich für den ersten Körper eine viel gröfsere Bildungswärme aus den Elementen ableiten.

In Wirklichkeit zersetzt sich aber das Phosphortrifluorid nicht einfach in Fluorid und Phosphit, sondern es entsteht eine fluophosphorige Säure, welche ohne Zweifel mit der Fluokiesel- und Fluoborsäure zu vergleichen ist. Die Eigentümlichkeit des Fluors zeigt sich hier abermals.

Diese Thatsachen wurden besonders durch alkalimetrische Bestimmungen festgestellt, welche man nach der von JOLY (S. 133. 164) empfohlenen Methode unter Anwendung der neuen Indikatoren ausführte.

Der Vf. hat zuerst die Neutralisation der phosphorigen Säure oder genauer gesagt der durch Auflösen von Phosphorchlorür in Wasser erhaltenen Lösung bewirkt. Die genannte Flüssigkeit enthält 3HCl und PO_3. Für ein Gewicht PCl_3 = 137,5 g wurden folgende Volume Alkalilösung verbraucht:

Mit Helianthin (A)	4,0 Vol.
Mit Helianthin (B)	5,0 Vol.

Wenn man die der Salzsäure 3HCl entsprechenden 3 Volume abzieht, so sieht man, dafs die phosphorige Säure sich gegenüber dem Helianthin (A) als einbasische Säure verhält, genau wie die Phosphorsäure, während sie dem Helianthin (B) gegenüber ebenfalls wie die Phosphorsäure die Rolle einer einbasischen Säure spielt.

Dieselben Reagenzien können angewendet werden, um die Zersetzung des Phosphortrifluorids durch Alkalien zu charakterisieren. Man braucht nur den ursprünglichen Titer der alkalischen Flüssigkeit zu kennen, dann nach der Reaktion eine gut charakterisierte Säure von einheitlicher Funktion, z. B. Schwefelsäure zuzusetzen und den Titer der resultierenden Flüssigkeit mit den beiden Helianthinen zu bestimmen.

Das Helianthin (A) verlangte:

für PF_3 = 88 g	3,2 Vol.
das Helianthin (B) dagegen . .	4 Vol.

Man sieht, dafs die Sättigung des Alkalis durch Phosphortrifluorid um etwa 1 Volum weniger weit geht, als durch Phosphortrichlorid. Auch zeigen die obigen Zahlen, dafs das Alkali das Phosphortrifluorid nicht einfach in Fluorwasserstoff und phosphorige Säure umgewandelt hat, indem die Sättigungskapazität mit dem Helianthin (A) um $^1/_4$ geringer und die Dose der phosphorigen Säure selbst um 1 Äq. niedriger ist. Um noch weiter zu gehen, müfste man die wahre Zusammensetzung der fluophosphorigen Säure kennen. Hierüber sind zwei Hypothesen aufgestellt worden.

1) Wenn man nach der Analogie mit den Fluosilikaten (z. B. mit dem zweibasischen SiF_4,2HF) und mit den einbasischen PF_3,HF annimmt, dafs die Basizität der fluophosphorigen Säure gleich der in ihrem Molekül enthaltenen Fluorwasserstoffsäure ist (PF_3,HF einbasisch), so folgt daraus, dafs die einfachste Umwandlung des Phosphortrifluorids der Gleichung:

$$2PF_3 + 5HO = PO_3,2HO + PF_3,HF + 2HF$$

entsprechen würde.

Dann würde man mit Helianthin (A) 4 Vol. für $2PF_3$ und 2 Vol. für PF_3 brauchen, anstatt der 4 Vol., welche der reinen und einfachen Bildung von phosphoriger Säure entsprechen würden.

Nach diesen Angaben und nach den Resultaten des Versuches mit dem zweiten Helianthin würde die Zersetzung des Phosphortrifluorids unter den Versuchsbedingungen der folgenden Gleichung entsprechen:

$$5PF_3 + 20HO = PF_3,HF + 11\,HF + 4\,(PO_3,2HO)$$

Man sieht übrigens ein, dafs die Menge der regenerierten phosphorigen Säure von einem Ver-

suche zum anderen etwas schwanken kann, woraus sich die kleinen Abweichungen der kalorimetrischen Bestimmungen erklären.

2) Man kann aber auch nach der Analogie mit gewissen Metallsäuren die Bildung einer fluoxyphosphorigen Säure wie PO_2F, vergleichbar mit PO_4, annehmen: eine solche Säure würde einen Verlust von $^1/_4$ der Sättigungskapazität mit Helianthin (A) geben, was ungefähr der Beobachtung entspricht.

Wie dem nun auch sein mag, so ist die so gebildete fluophosphorige Säure ziemlich beständig. Das Kalisalz verwandelt sich, selbst wenn es mehrere Augenblicke mit einem grofsen Überschufs von Alkali zum Sieden erhitzt wird, nicht in Fluorid und Phosphit, denn nach dem Sieden hat Vf. denselben Sättigungsgrad (3,2) wie vorher mit Helianthin (A) gefunden.

Die Existenz dieser Säure und wahrscheinlich auch die einer analogen fluophosphorigen Säure verhindert die Bestimmung des Phosphors bei Gegenwart von Fluor durch die gewöhnlichen Methoden, selbst wenn man zuvor die Fluorwasserstoffsäure durch Eindampfen mit Schwefelsäure verjagt. (C. r. **100**. 81—84. [12.*] Jan.

E. Gossin, *Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodcyan.* Die konzentrierte Schwefelsäure zersetzt das Jodcyan nicht nur, wie angenommen wird, beim Erwärmen, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur. Setzt man auf ein offenes Gefäfs mit Schwefelsäure ein anderes mit Jodcyan und bedeckt das Ganze mit einer Glasglocke, so bedecken sich die Wände der letzteren bald mit langen Nadeln von CNJ. Nach einigen Tagen sind nicht nur diese Nadeln, sondern auch alles Jodcyan aus der Schale verschwunden. Das Jod findet sich in Form kleiner krystallinischer Blättchen in der Schwefelsäure. (Bull. Paris. **43**. 98.)

Hanriot, *Über das Wasserstoffsuperoxyd.* 2. Mitteilung. In der vorliegenden Mitteilung berichtet Vf. über Versuche, das Wasserstoffsuperoxyd bei vermindertem Druck zu destillieren. Dabei zeigte sich, dafs das überdestillierende Wasser kaum Spuren von Wasserstoffsuperoxyd enthielt. Auf diese Weise konnte Vf. ein Präparat von hoher Konzentration herstellen. (C. r. **100**. 172 -75. [19.*] Januar.)

Lester Reed, *Einwirkung von Borsäure auf Calciumcarbonat in der Kälte.* Es ist bekannt, dafs Calciumcarbonat durch Kochen mit Borsäure unter Entwicklung von Kohlensäure langsam zersetzt wird. Der Vf. hat gefunden, dafs diese Reaktion nicht notwendig an eine höhere Temperatur gebunden ist. Er hat Mischungen aus Kalk und Borsäure in verschiedenen Verhältnissen hergestellt, indem er beide Substanzen innig pulverte, zusammenrieb und mit Wasser zu einem dicken Brei anrührte. Dieser wurde entweder zusammengeballt oder in dünner Schicht getrocknet. In wenig Tagen war die Substanz an der Oberfläche so hart geworden, dafs man sie mit dem Fingernagel nicht mehr zerkratzen konnte. Dies war namentlich dann der Fall, wenn das Verhältnis der Borsäure zum Kalk etwa 1 : 30 war. (Chem. N. **51**. 63. 6. Febr.)

R. Engel, *Über die Auflösung von Magnesiumcarbonat durch Kohlensäure.* Die Arbeit enthält Messungen der Löslichkeit bei verschiedener Temperatur und unter verschiedenem Druck. (C. r. **100**. 444—47. [16.*] Febr.)

P. T. Clève, *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Hydrate der seltenen Erden.* (Bull. Paris. **43**. 453—63. Ende Januar.)

A. C. Oudemans, *Über ein krystallisiertes Ferrisulfat.* Man erhält das Ferrisulfat gewöhnlich als eine gelbliche amorphe Masse, wenn man einer Lösung von Ferrosulfat die berechnete Menge Schwefelsäure zusetzt, durch Salpetersäure oxydiert und den Überschufs der letzteren durch längeres Erhitzen verjagt. Nachdem der Vf. vielfach vergebens versucht hatte, einen Körper von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, überraschte ihn die Thatsache, drei Proben eines amorphen wasserfreien Sulfates, welche mehrere Jahre in schlecht verschlossenen Flaschen aufbewahrt worden waren, als eine krystallinische blafsviolette Masse zu finden. Eine genauere Untersuchung ergab, dafs diese Krystalle ein krystallisiertes Ferrisulfat von der Zusammensetzung $Fe_2(SO_4)_3 + 10H_2O$ waren. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich und läfst sich dadurch sehr gut von beigemengter überschüssiger Schwefelsäure befreien; in heifsem Wasser löst sich das Salz mit bräunlichgelber Farbe auf. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas. **3**. 331—32.)

Osmond und **Werth,** *Über die zellige Struktur des geschmolzenen Stahles.* (C. r. **100**. 450—52. [16.*] Febr.)

A. Etard und **G. Bémont,** *Über die grünen Ferrocyanide oder Glaucoferrocyanide.* Werden die früher beschriebenen Salze vom Typus $Fe(CN)_6R'_4,2NH_4Cl$ mehrere Tage lang auf 100° erhitzt unter Ersatz des langsam verdampften Wassers, so erleiden sie eine Zersetzung und geben Salze von der Formel CNH,MCl,CN_2H_4, sowie grüne, in allen Reagenzien unlösliche krystallisierte oder krystallinische Salze, welche eine neue und

wohlcharakterisierte Gruppe der Ferrocyanide bilden. Die Vff. nennen dieselben *Glaucoferrocyanide*. (C. r. **100**. 275—77. [2.*] Febr.)

G. André, *Über die ammoniakalischen Sulfate des Zinks und über die Trennung einer reinen wässerigen Lösung in zwei Schichten.* Der Vf. löste 100 g krystallisiertes Zinksulfat in gut abgekühlter Ammoniakflüssigkeit und leitete einen Strom Ammoniakgas hindurch, wobei alle Temperaturerhöhung vermieden wurde. Nach mehreren Minuten begannen sich innerhalb der Flüssigkeit Streifen zu bilden, die das Aussehen wie Öl besafsen; bei längerem Durchleiten des Gases wurde die Flüssigkeit mehr und mehr opaleszierend, und als man in diesem Augenblicke den Strom unterbrach, so teilte sich nach kurzer Ruhe die ganze Flüssigkeit in zwei Schichten; beim Schütteln mischten sich dieselben wie eine Emulsion und trennten sich bei der Ruhe von neuem. Fährt man mit der Einleitung des Ammoniakgases fort, so nimmt die untere Schicht an Volum zu, die obere ab; es bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, bestehend aus kleinen verfilzten Nadeln von der Zusammensetzung $ZnSO_4.2NH_3.3HO$. Sich selbst überlassen, krystallisiert die untere Schicht im allgemeinen nicht, doch scheiden sich mitunter nach mehreren Tagen grofse, tafelförmige Krystalle von derselben Zusammensetzung aus. Wenn man diese Schicht mit ihrem Gewichte gewöhnlichen Alkohols schüttelt, so mischt sie sich damit nicht, allmählich aber scheiden sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten feine Nadeln aus, welche gleichfalls die obige Zusammensetzung haben.

Wenn man das Gefäfs, in welchem sich innerhalb der genannten Lösung ein dicker krystallinischer Absatz befindet, bis auf etwa 20° erwärmt, so verschwinden die Krystalle unter Entwicklung von Ammoniak, und man sieht ölige Tröpfchen auftreten, die sich zu einer unteren, allmählich an Volum zunehmenden Schicht sammeln. Bei 28° sind alle Krystalle verschwunden, und es giebt jetzt nur noch zwei gut voneinander getrennte Schichten. Erhitzt man weiter bis auf 36°, so wird die Flüssigkeit homogen. Die untere Schicht wird, wenn man sie abkühlt, bei $+1°$ trübe und scheidet am Boden ölige Tropfen ab; beim Erwärmen wird sie wieder homogen.

Die Dichte der oberen Schicht betrug 0,953 bei 8°, die der unteren 1,2714. Die Analyse ergab in der oberen Schicht 2,15 p. c. Zn und 25,69 p. c. NH_3; in der unteren 13,62 p. c. Zn und 22,16 p. c. NH_3. Man kann auch leicht mit wässerigem Ammoniak und wässeriger Zinksulfatlösung dieselbe Erscheinung hervorbringen. Der Verf. nahm 1,7 ccm einer bei 6° gesättigten Zinksulfatlösung (enthaltend 419,4 g $ZnSO_4$ im Liter, D = 1,414), und setzte unter Abkühlen konzentriertes Ammoniak (348 g = 1 l) hinzu. Die ersten Tropfen des letzteren gaben den bekannten Niederschlag von basischem Zinksulfat, welcher beim Umschütteln sich wieder löste, sobald man aber 4,3 ccm Ammoniak zusetzte, bildeten sich ölige Tropfen, die ganze Flüssigkeit enthielt dann 0,249 g NH_3 in einem Kubikzentimeter. (C. r. **100**. 241—43. [26.*] Jan.)

Friedr. Ferd. Regelsberger, *Über einige ammoniakalische Verbindungen des Uranylchlorides.*

Uranyldiammondichlorür, $UO_2(NH_3Cl)_2$,
Uranyltetraammondichlorür, $UO_2(NH_3.NH_3Cl)_2$,
Uranyltriammondichlorür, $UO_2(NH_3Cl)(NH_3.NH_3Cl)$.

(Lieb. Ann. **227**. 119—32. Ende Jan. Dissert. Würzburg.)

T. E. Thorpe, *Über das Atomgewicht des Titans.* 31 Versuche ergaben im Mittel 48,013. (Chem. N. **51**. 46. 23. [15.] Jan. London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **47**. 108—29.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Ed. von Freudenreich, *Über die Mikroorganismen der Luft hoher Gegenden.* Der Vf. hat auf verschiedenen hochgelegenen Stationen der Schweiz im Sommer 1883 und 1884 Beobachtungen angestellt, bei denen er sich folgender von Miquel angegebenen Methode bediente:

Eine Glasröhre von 5—6 mm innerem Durchmesser ist an beiden Enden kapillar ausgezogen. An das eine Ende wird ein Bausch von Glaswolle gebracht, welcher die Luft filtrieren soll und durch eine leichte Verengerung der Röhre an Ort und Stelle festgehalten wird; zum Schutz wird noch ein zweiter Bausch gegen die verengerte Stelle herangeschoben. Das andere kapillare Ende wird zugeschmolzen und die Röhre einige Stunden lang auf 200—300° erhitzt; nach dem Abkühlen wird auch die andere Öffnung durch einen Propfen verschlossen. Durch diese Röhre wird an der zu untersuchenden Stelle, während die Glaswolle nach vorn und etwas nach oben gegen die herrschende Windrichtung liegt, die Luft mittels einer Saugpumpe hindurchgezogen, und nach beendetem Versuch die beiden Öffnungen der Röhre wieder verschlossen. In sterilisierter Nährlösung wird dann unter den notwendigen Kautelen der Glaswollenbausch zerrieben,

das Pulver in derselben verteilt, das Ganze in eine konstante Temperatur von 30—35° gebracht und nach passender Zeit die Gegenwart, resp. Entwickelung von Mikroorganismen untersucht.

Im Sommer 1883 wurden Luftproben vom Strahleggpaſs, zwischen dem unteren Grindelwald- und dem Aargletscher (3200 m Höhe), untersucht, ferner vom Fuſse des Eiger, etwas oberhalb des kleinen Scheidegg (2100 m) und vom Schilthorn (2972 m) im ganzen 2700 l Luft. Das Resultat war, daſs weder eine Bakterie, noch ein Schimmelpilz, die in neutralisierter Rinderbrühe, dem geeignetsten Nährmittel für die Luftmikrobien, sich entwickeln, gefunden werden konnten.

Nach diesen negativen Resultaten mit Luft aus unzugänglichen Gletschergebieten wurden im Sommer 1884 Beobachtungen in niedriger gelegenen und leichter zugänglichen Gegenden angestellt, zum teil auf dem Theodulpaſs bei Zermatt (3322 m) und dem Aletschgletscher, in der Nähe der als Zufluchtsstätte erbauten Konkordiahütte, zum teil auf dem Gipfel des Niesen, einem 2366 m hohen Berge am Thuner See, der ringsum von Dörfern umgeben ist, und wo die Vegetation nur einige Schritte vom Gipfel aufhört. Auf dem Aletschgletscher, in etwa 3000 m Höhe, wurden in 2000 l Luft zwei Bakterien, ein Schimmelpilz und eine Torulace gefunden. Auf dem Theodul, in etwa 3340 m Höhe, haben 3 cbm Luft nur eine einzige Bakterie enthalten. Beide Versuchsreihen bezeugen somit die ungeheure Armut der Luft dieser hohen Gegenden an Bakterien, denn in der Luft von Bern z. B. sind in jedem Kubikmeter viele Hunderte und Tausende von Mikroorganismen gefunden worden.

Reicher an lebenden Organismen war die Luft auf dem Niesengipfel. Hier wurden am 25. und 26. Juli in 600 l Luft mindestens vier, also im Kubikmeter sechs bis sieben Bakterien gefunden, und am 31. Juli und 1. August in 1725 l zusammen vier Bakterien; demnach würde die Luft auf diesem Berge durchschnittlich etwa drei bis vier Bakterien im Kubikmeter Luft enthalten. Die auffallende Thatsache, daſs hier überall ein und derselbe Bacillus getroffen wurde, fand seine Erklärung in dem Umstande, daſs die Erde des Niesenberges denselben Bacillus enthielt. Die auf den anderen Höhen gefundenen Mikroben waren die gewöhnlichen, Bacillus subtilis, Bacterium termo und Micrococcus.

Endlich sei noch erwähnt, daſs auf dem Gipfel des Gurten, eines 323 m hohen Hügels in der Nähe von Bern, Ende September in 30 l Luft keine einzige Bakterie gefunden wurde, während an demselben Tage und nach genau derselben Methode in Bern selbst ausgeführte Messungen einmal 444 und das zweite Mal 250 Mikroben im Kubikmeter ergeben haben.

Wenn man auch keine weitergehenden Schlüsse aus den hier kurz erwähnten Beobachtungen ableiten will, so steht soviel fest, daſs die Luft auf den Höhen eine ganz ungemeine Reinheit besitzt. (Arch. des sc. phys. et nat. [3.] **12**. 365; Ntf. **17**. 26—27.)

E. Duclaux, *Über die Lebensfähigkeit der Mikrobenkeime.* Nachdem der Vf. in seiner letzten Arbeit (S. 141) gezeigt hat, daſs die Keime der Mikroben in trocknem Zustande mehrere Jahre lang in Temperaturen, welche der höchsten Luftwärme des Erdbodens entsprechen, ihre Lebenskraft bewahren können, so fragte es sich, ob dies auch dann der Fall ist, wenn sie in feuchtem Zustande innerhalb der Mittel, in denen sie sich entwickelt haben, aufbewahrt werden.

Pasteur hat zu diesen Untersuchungen dem Vf. einige seiner Versuchsgefäſse aus den Jahren 1875 und 1876 gegeben. Diese Ballons standen durch eine enge umgebogene Glasröhre mit der äuſseren Luft in Verbindung und enthielten Kulturen von reiner Bierhefe in Bierwürze. Der Vf. selbst hat von seinen Untersuchungen über den Käse aus den Jahren 1876 und 1879 Reinkulturen von Mikroben aufbewahrt, welche in mit Baumwolle verstopften Ballons enthalten, also ebenfalls mit der Luft in Berührung waren. Unter fünfzehn Ballons, welche Hefe enthielten, fanden sich nach achtjähriger Aufbewahrung nur drei, in denen die Zellen abgestorben waren, was bei zweien wenigstens auf äuſsere Ursachen zurückzuführen ist. Von den *Tyrothrix* des Käse, welche der Vf. beschrieben hat (Microbiologie, Paris 1882), waren nach fünf Jahren nur *T. claviformis* und *urocephalum* abgestorben, welche überdies Anaërobien sind. Alle Aërobien hatten widerstanden, sofern sie noch als Sporen vorhanden waren.

Die *Mikrokokken* sind weniger widerstandsfähig; von zehn Spezies fanden sich nach dreijähriger Aufbewahrung nur noch eine einzige am Leben. Diese Resultate stehen im Einklange mit den, welche Pasteur bei seinen Untersuchungen über die Lebensfähigkeit von *Bacillus anthracis* und dem *Mikrococcus der Hühnercholera* erhalten hat.

Nachdem sich acht bis zehn Jahre als unzureichend erwiesen hatten, um die Lebensfähigkeit der meisten Bacillen zu ertöten, war es interessant, auch noch mehrere von den Ballons, mit denen Pasteur seine ersten Untersuchungen im Jahre 1859 und 1860 angestellt hatte, zu prüfen. Diejenigen dieser Ballons, welche sich infolge der aus der Etiquette zu erkennenden Art der Aussaat getrübt hatten, enthielten ein oder mehrere Spe-

zies lebender Wesen, also nach einem Zeitraume von mehr als 25 Jahren. (C. r. **100.** 184—86. [19.*] Jan.)

L. Brasse, *Einwirkung von Diastase auf rohe Stärke.* Die Umwandlung von Stärkekleister in Dextrin und Maltose unter dem Einflusse eines löslichen Fermentes, welches man Amylase genannt hat, ist eine wohl konstatierte Thatsache, allein sie genügt nicht, um die Umwandlung der Stärke in Zucker während der Keimung zu erklären. Hier existiert eine Lücke, denn bis jetzt ist es unmöglich gewesen, auch nur die geringste Einwirkung von Amylase auf natürliche oder rohe Stärke nachzuweisen. Man hat zuerst angenommen, dafs sich während der Keimung Säuren bilden, durch welche die Stärke in einer ähnlichen Weise umgewandelt wird, wie beim Kochen zu Kleister, allein es zeigte sich im Gegenteile, dafs während der Keimung die Körner mehr alkalisch, als sauer sind. So ist man denn zu der Annahme geneigt, dafs diese vorläufige Modifikation der Stärke unter dem Einflusse eines Fermentes, welches verschieden von der Amalyse ist, erfolgt.

Das Produkt, welches man nach der Methode von DUBRUNFAUT aus Gerste gewinnt, und dasjenige, welches der Vf. aus Blättern nach derselben Methode gewonnen hat, üben in der That eine digestive Wirkung auf rohe Stärke aus, vorausgesetzt, dafs die Extraktion in der Kälte geschah, und dafs man dabei rasch verfuhr, um die Diastase möglichst kurze Zeit mit dem Alkohol in Berührung zu lassen. Die Ausführung der Versuche geschah in der auf S. 23 beschriebenen Weise, nur mit dem Unterschiede, dafs man statt des Stärkekleisters rohe Stärke anwendete und die Zahl der Vergleichsversuche vermehrte. Es wurde noch ein Ballon mit roher Stärke und Wasser ohne Diastase, und ein anderer mit roher Stärke und einer zuvor zum Sieden erhitzten Diastaselösung angesetzt. Endlich operierte man bei vier verschiedenen Temperaturen: 34, 42, 50 und 57°. Hierdurch wurde folgendes konstatiert:

Bei 34 und 42° wurde immer ein Anteil der rohen Stärke durch die Diastase in Glykose umgewandelt, was sich nicht nur aus der Analyse der Flüssigkeiten, sondern auch durch die mikroskopische Untersuchung der Stärke ergab. Die Körner zeigten deutlich Spuren von Korrosionen, ähnlich denen, die man bei der Keimung beobachtet. Die Temperatur von 42° erwies sich als die günstigere. Einige Versuche bei einem Drucke von zwei Atmosphären scheinen zu zeigen, dafs bei höherem Drucke die Umwandlung rascher erfolgt.

Die Menge des gebildeten Zuckers nimmt ziemlich langsam zu, das Maximum wurde nach einem bis zwei Tagen erreicht. Obgleich sie auch jetzt noch ziemlich unbedeutend war (z. B. 0,100 Glykose aus 0,500 Stärke in 50 ccm Lösung), so blieb sie doch stationär, selbst wenn man eine neue Menge Diastase zusetzte, vorausgesetzt, dafs man dadurch das Volum nicht vermehrt, denn wenn man mit Wasser verdünnt, geht die Wirkung weiter, und man erhält ein zweites Maximum, fast proportional mit der Vermehrung des Volums.

Der verzögernde Einfluſs des schon gebildeten Zuckers auf die weitere Einwirkung wird ersichtlich, wenn man jenen durch Dialyse in dem Maſse, wie er sich bildet, entfernt. Unter diesen Bedingungen kann sich kein Gleichgewicht herstellen, und die Einwirkung geht ununterbrochen weiter. So wurden bei einem Versuche innerhalb zwölf Tagen 300 mg Glykose gebildet, während bei einem anderen Versuche mit derselben Menge Diastase in der gleichen Zeit nur 20 mg Stärke gelöst wurden.

Bei 50—57° hat man niemals Zuckerbildung beobachten können. Eine längere Einwirkung bei dieser Temperatur benahm der Diastase überhaupt ihre zuckerbildende Kraft. Ebenso veranlaſst eine verlängerte Einwirkung von Alkohol von 63 p. c. eine Verminderung.

Käufliche Diastase übte in keinem Falle eine Wirkung aus, wahrscheinlich infolge ihrer Darstellungsart, wodurch sie alteriert worden ist. Endlich bemerkt Vf., dafs er unter den Bedingungen seiner Versuche durch Jod niemals eine Bildung von Dextrin hat nachweisen können.

Ob bei dieser Umwandlung eine neue Diastase, welche verschieden von der Amylase ist, ins Spiel kommt, läſst sich, bevor diese Produkte in reinem Zustande dargestellt sind, nicht entscheiden. (C. r. **100.** 454—56. [16.*] Febr.)

A. Béchamp, *Beobachtungen über die Organismen, welche die Zymasen hervorbringen.* Vor dreifsig Jahren und länger vermischte man unter dem Namen Fermente Substanzen, die so verschieden waren, wie Diastase und Bierhefe. LIEBIG betrachtete sie als stickstoffhaltige Substanzen, welche in der Zersetzung begriffen sind. CLAUDE BERNARD faſste das Speichelferment von MIALHE als das Resultat einer Fäulnis der Speicheldrüsen in der Mundhöhle auf. Seit 1855 hat sich der Vf. bemüht, nachzuweisen, dafs die löslichen Fermente ohne Ausnahme die Produkte der physiologischen Thätigkeit lebender Organismen sind, z. B. Schimmelpilze, Hefepilze, Vibrionen, geologische und atmosphärische Mikrozymen, sowie solche verschiedener höherer Organismen. Er hat nachgewiesen, dafs

sie mit Lebensfähigkeit begabt sind und durch ihr Rotationsvermögen als substantiell verschieden charakterisiert werden können. Heute scheint diese Ansicht so erwiesen, dafs DUCLAUX in einer neueren Mitteilung (S. 142) von Mikroben spricht „welche sehr thätige Erzeuger von Fermenten sind". PASTEUR spricht sich in der Bemerkung, welche er zu dieser Arbeit macht (a. a. O.) in demselben Sinne aus. Die vorliegende Mitteilung des Vf.s bezweckt, sein Anrecht an dieser Entdeckung zu reklamieren. Auf die Einzelheiten dieser Reklamation sei hiermit verwiesen. (C. r. **100.** 458—61. [16.*] Febr.)

Frankland, *Über chemische Zersetzungen und deren Beziehungen zu den Mikroorganismen.* Wenn man die Pflanzen als Organismen definiert, in denen nur oder vorwiegend synthetische Prozesse und die Tiere andererseits als Organismen, in denen nur oder vorwiegend analytische Prozesse stattfinden, so gehören nach dem Vf. die Mikroorganismen zu den Tieren. Ihr Leben besteht darin, dafs sie in sich mehr oder weniger zusammengesetzte Verbindungen aufnehmen und diese in einfache Verbindungen unter Aufwand von Potentialenergie umwandeln.

Da man die Mikroorganismen gewöhnlich „Fermente" und ihre analytischen Operationen „Gärungen" nennt, so ist es notwendig, genau zwischen organisierten Fermenten und anderen Körpern zu unterscheiden, welche ähnliche Wirkungen hervorbringen, aber nicht nur nicht organisiert sind, sondern sogar in Lösungen existieren. Von den letzteren oder den löslichen Fermenten pflegt man häufig zu sagen, dafs sie durch Kontakt wirken: sie bringen gewisse chemische Zersetzungen von gärungsfähigen Substanzen hervor, ohne selbst mit ihrer eigenen Substanz an dem Zersetzungsprozefs teilzunehmen. Die Effekte, welche sie hervorbringen, sind wesentlich analytischer Natur, sie bestehen in der Assimilation von Wasser und der gleichzeitigen Spaltung der gärungsfähigen Substanz in zwei oder mehrere neue Moleküle. Sie unterscheiden sich nur, oder doch hauptsächlich von den organisierten Fermenten darin, dafs sie nicht organisiert sind und ihrer Menge nach während der Zersetzung der gärungsfähigen Substanz nicht zunehmen, doch sind sie im stande, mit verhältnismäfsig kleiner Menge relativ grofse, aber doch begrenzte Quantitäten jener zu zersetzen.

Bei denjenigen Tieren, mit denen wir am besten bekannt sind, ist die Oxydation die wesentlichste Bedingung ihres Lebens. Es ist diejenige Art der Wirkung, durch welche das Tier potentielle in aktuelle Energie umwandelt. Die Umwandlungen, welche durch die Mikroorganismen bewirkt werden, sind von derselben Art, als die durch die höheren Tiere hervorgebrachten, d. h. auch durch das Leben der niederen Organismen wird potentielle Energie in aktuelle umgewandelt.

Mit einer oder zwei Ausnahmen können die durch die Mikroorganismen bewirkten chemischen Umwandlungen — unähnlich den durch die löslichen Fermente veranlafsten — nicht durch andere Mittel hervorgebracht werden. Die Beobachtungen von HATTON u. a. haben gezeigt, dafs die Mikroorganismen ihre Lebensfähigkeit in Gegenwart verschiedener Substanzen behalten, welche für die höheren Tiere schädlich sind. Die unerwartet nachteilige Wirkung des Eisenschwammes scheint zu beweisen, dafs es auch Substanzen giebt, welche für das Leben der Bakterien schädlich sind, ohne auf höher organisierte Tiere eine giftige Wirkung auszuüben. Bis jetzt hat noch nicht der Beweis geliefert werden können, dafs Kälte, selbst intensive, absolut tötlich für die Mikroorganismen ist; das Leben wird zwar dadurch sistiert, aber sobald die Temperatur steigt, wieder hervorgerufen.

Andererseits sind höhere Hitzegrade, z. B. über 40°, tötlich für die meisten Spezies, doch können andere weit höhere Temperaturen vertragen. Chloroform und komprimierte Luft sollen ihre Wirkungen aufheben, dagegen für die ungeformten Fermente ohne Nachteil sein. Die Stellung der Mikroorganismen in der Natur beginnt erst jetzt klar zu werden; ihr Studium vom chemischen, sowie vom biologischen Standpunkte aus ist von dem höchsten Interesse für das Wohl der Menschheit und führt den Forscher in ein Gebiet der Lebensfunktionen, welches bis jetzt ganz in Dunkelheit gehüllt war.

Der Vf. führt die bestbekannten Organismen auf und giebt in der Kürze die chemischen Veränderungen an, welche durch sie bewirkt werden. Er teilt dann die Resultate einer Versuchsreihe mit, welche er im Juni des vorigen Jahres ausgeführt hat. Er liefs hierbei frischen Harn 25 Tage lang in einem reinen Glasgefäfse stehen und beobachtete folgendes:

	Verdampf.- bei 100° getrocknet	Organischer Kohlenstoff	Stickstoff als Harnstoff u. andereorgan. Substanzen	Ammoniak	Mikroskop. Beobachtungen
Frischer Harn	4817,0	943,81	1080,27	142,40	Keine Bacillen
nach 1 Tage	—	940,46	1095,05	136,65	„
„ 3 Tagen	—	928,76	1106,70	136,50	„
„ 5 „	—	882,66	983,26	288,55	Wenig Bacillen
„ 7 „	—	739,82	900,80	338,60	—
„ 9 „	—	682,99	784,93	485,12	Zahlreiche Bacillen
„ 11 „	—	621,02	744,64	534,80	Sehr zahlreiche Bacillen
„ 14 „	—	559,22	481,49	870,62	Aufserordentl. viel Bacillen
„ 16 „	—	530,68	492,04	881,87	Meistens bewegungslos
„ 18 „	—	487,01	355,25	990,78	„
„ 21 „	—	466,43	278,22	1105,75	Bewegungslos
„ 23 „	—	451,43	347,45	1017,25	„
„ 25 „	2718,0	460,78	283,90	1070,50	—
Nach d. Eintrocknen	2045,5	346,77	213,66	805,63	—

Aus diesen Resultaten geht hervor, dafs die chemische Zusammensetzung des Harns vor dem Auftreten des Bacillus ureae unverändert bleibt; sobald aber dieser Mikroorganismus sich entwickelt, beobachtet man eine Abnahme des organischen Kohlenstoffes und eine Umwandlung des Stickstoffes der organischen Substanz in Ammoniak. In dem Mafse wie die Schnelligkeit dieser Umwandlung zunimmt, vermehrt sich auch die Zahl der Bacillen und erreicht ihr Maximum ungefähr am zwölften Tage. Vom elften bis zum vierzehnten Tage verschwinden nahezu 10 p. c. Kohlenstoff und mehr als 85 p. c. des Stickstoffes verwandeln sich in Ammoniak. Nach dem vierzehnten Tage wird die Zersetzung langsamer, am achtzehnten Tage sind die Bacillen entweder tot oder bewegungslos, während man nach 23 Tagen keine beweglichen Bacillen mehr wahrnehmen kann. (Chem. News **51**. 78—79. 13. [5.] Febr. London Chem. Soc.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

V. v. Ebner, *Über den Unterschied krystallinischer und anderer anisotroper Strukturen.* (Monatsh. f. Chem. **6**. 48—62. [15.*] Jan. Graz.)

Erastus G. Smith, *Über den Chrysotil (Serpentinasbest) von Shipton, Kanada.* Von den beiden Spezies, welche zur Analyse ausgewählt waren, hatte der eine (I) dunkelgrüne, das spez. Gew. 2,142 (bei 16° C.), der andere (II) blafsgelbe, das spez. Gew. 2,286. Sie enthielten:

	I.	II.
Kieselsäure (SiO_2)	41,837	42,043
Eisenoxydul	2,234	3,663
Magnesia	41,990	39,540
Wasser	14,282	14,309

(Amer. Journ. of Science [3.] **29**. 32—33.)

Lorenzen, *Mineralien von Kangerdluarsuk in Grönland.* Die Arbeit enthält Analysen und krystallographische Notizen aller in Kangerdluarsuk auf Grönland vorkommender Mineralien. Vf. benennt *Rinkit* ein Mineral, welches monoklinisch krystallisiert und mit Arfvedsonit, Ägirin, Eudialyt zusammen vorkommt. Die Farbe ist gelblichbraun, ändert sich aber, so dafs es oft eine erdige Struktur und strohgelbe Färbung annimmt. Der Härtegrad ist 5, das spez. Gewicht 3,46. Es enthält:

SiO_2	TiO_2	CeO.DiO.LaO	YO	FeO	CaO	Na_2O	Fl
29,08	13,36	21,25	0,92	0,44	23,26	8,98	5,82 p.c.

Die allgemeine Formel dieses Minerales wäre $2R^{II}R^{IV}O_3 + NaFl$.

Die Bezeichnung *Polythionit* hat ein Mineral erhalten, welches folgende Zusammensetzung zeigte:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	K_2O	Na_2O	Li_2O	Fl
59,25	12,57	0,93	5,37	7,03	9,04	7,32 p. c.

(Amer. Journ. of Science [3.] **29**. 72.)

R. Wollny, *Über analytische Operationen und Apparate.* 1. *Apparat zum Fällen und Filtrieren von Niederschlägen.* (Fig. 1.) Auf den möglichst stabilen dickwandigen Kolben *A* ist Trichter *B*, mit Platinkonus und Filter versehen, luftdicht und fest aufgesetzt. Auf dem Rande des Trichters ruht aufgeschliffen das oben und unten offene trichterförmige Zwischenstück *c*, von den Röhren r_1 und r_2 seitlich durchbrochen. In dieses Zwischenstück wird das Präzipitationsgefäfs eingesetzt. Dasselbe ist zum Zwecke des Festsitzens bei *m* mit einem Kautschukbande umspannt, welches gleichzeitig zum einigermafsen luftdichten Schlusse zwischen *c* und *D* dient. Am unteren Ende ist es mittels des sehr sorgfältig eingeschliffenen Glasstopfens und oben durch den zweimal durchbohrten Deckel verschliefsbar. In diesem Gefäfse nimmt man die Fällung auf die gewöhnliche Weise vor, läfst absitzen und kann dann die Flüssigkeit samt dem Niederschlage durch die untere Öffnung aufs Filter ablassen. Zum Schlusse werden dann mittels Federfahne, Kautschukwischer und Spritzflasche die festhängenden Teilchen auf das Filter gespült und das Gefäfs vollständig rein, zu neuem Gebrauche bei Seite gesetzt. Alle diese Operationen kann man getrost einem minder geübten Gehülfen überlassen, ohne dafs man vor Verlust besorgt zu sein braucht. Der Apparat gestattet die Anwendung aller gebräuchlichen Methoden der Präzipitation und Filtration. Will man mittels Dekantation auswaschen, dann wird an Rohr r_2 mittels Kautschukschlauches der Heber *h* befestigt und die Flüssigkeit aufs Filter abgehoben. Mufs bei Siedehitze gefällt oder filtriert werden, dann führt man durch den Deckel ein Glasrohr ein, welches mit einem kleinen Dampfkessel (Fig. 2 *D*) in Verbindung steht und erhitzt so zum Sieden. Auf gleiche Weise verfährt man bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure. Ist es wünschenswert, den Niederschlag durch Umrühren oder Schütteln zu verdichten, dann kann dies auf demselben Wege durch Einblasen von Luft (wo dies zulässig ist) geschehen. Rohr r_1 dient in Verbindung mit Rohr r_2, um während der Filtration ein Gas, z. B. Wasserstoff oder Kohlensäure, durch den Apparat zu leiten, wie dies bei der Filtration von Schwefelmetallen, Kupferoxydul etc. angezeigt ist. Auch ein Asbestfilterröhrchen läfst sich leicht mittels Kautschukschlauches im Rohre des Trichters *B* befestigen, um an Stelle des Papierfilters zu dienen.

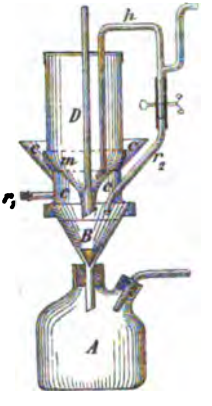


Fig. 1.

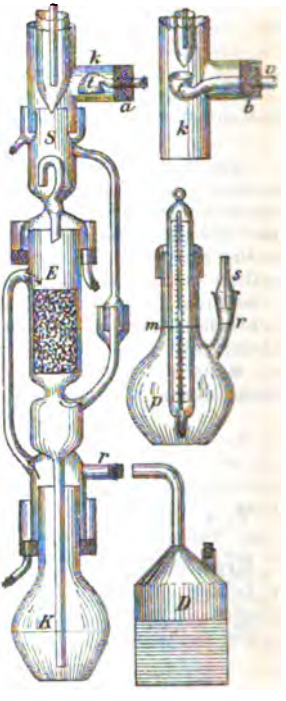


Fig. 2.

Apparate zur Extraktion eines Gemenges mittels eines Lösungsmittels. Dieselbe ist durch den TOLLENS'schen Apparat und dessen verschiedene Modifikationen schon sehr erleichtert worden. Einen weiteren Vorteil brachten SZOMBATHY und SOXHLET an, indem sie durch ein heberförmiges Abflufsrohr die kontinuierliche Auswaschung in eine intermittierende verwandelten. Der bekannte Apparat hat jedoch noch den Mangel, dafs die zu extrahierende Substanz nicht von den Dämpfen des Lösungsmittels erhitzt und so gewissermafsen ausgekocht wird. In dem von CLAUSNIZER beschriebenen Apparate ist dieser Mangel beseitigt, dabei zeigt sich jedoch der Übelstand, dafs die Flüssigkeit im Abflufsröhrchen leicht ins Sieden gerät, wodurch die regelmäfsige Funktion des Apparates gestört wird.

In Fig. 2 ist nun ein Apparat abgebildet, welcher die Digestion mit den Dämpfen des Lösungsmittels und eine intermittierende Auswaschung mit der kondensierten Flüssig-

keit verbindet. Die zu extrahierende Substanz ist in einer Papierpatrone (welche den Dämpfen noch leichter Durchlafs gestattet) im Extraktionsrohre E eingeschlossen und wird von oben nach unten von den Dämpfen durchströmt und ausgekocht und hin und wieder durch die Entleerung des Sammelgefäfses S mit reiner Lösungsflüssigkeit übergossen, wodurch eine sehr rasche und vollständige Extraktion erzielt wird.

Die extrahierte Substanz kann eventuell in der vorher tarierten Papierpatrone getrocknet und gewogen werden. Will man das spezifische Gewicht des Extraktes ermitteln, dann ersetzt man das Siedekölbchen K durch das Pyknometer P, nachdem man das Thermometer daraus entfernt und den Glasstopfen s durch einen guten Kork ersetzt hat. Ist die Extraktion beendet, dann wird das Thermometer wieder eingesetzt, welches als Deckel dient und zugleich die Rolle des ERDMANN'schen Bürettenschwimmers versieht; die Auffüllung mit reinem Lösungsmittel bis zur Marke m erfolgt durch das Rohr r, welches dann bei der Wägung mit dem kapillar durchbohrten Glasstopfen s verschlossen werden kann.

Für die Verbindungen der einzelnen Teile des Apparates sind nach dem Vorgange von SCHWARZ die KARSTEN-MICHAELIS'schen Quecksilberzellen (versehen mit einem Abflufsröhrchen zum Entleeren nach dem Gebrauche) angebracht. Dieselben gestatten ein sehr rasches und bequemes Zusammensetzen und Zerlegen des Apparates, was besonders hierbei von grofsem Vorteile ist. Nach beendigter Extraktion hat man nämlich nur nach Ausschaltung der Teile E und S das Siedekölbchen direkt mit dem Kühler k zu verbinden, um das Lösungsmittel abzudestillieren. Ist dies geschehen, dann wird das Kölbchen abgenommen, die Quecksilberzelle entleert und abgestreift, wonach das Extrakt auf gewöhnliche Weise getrocknet und gewogen werden kann.

Fig. 3.

Zum Kondensieren der Dämpfe dient ein innerer Kühler, nach WALTER u. KREUSLER, mit einer Vorrichtung versehen, um das Lösungsmittel nach beendetem Gebrauche abdestillieren zu können. Dieselbe besteht in Nachbildung der SHENSTONE'schen in einem Trichterröhrchen t, welches in der Stellung b die am Kühlrohre kondensierte Flüssigkeit auffängt und nach aufsen ableitet.

Da manche Extrakte ein längeres Kochen mit dem Lösungsmittel nicht ohne teilweise Zersetzung vertragen, wie dies bei Gerbematerialien, Kaffee, Thee etc. der Fall ist, so mufs man in diesen Fällen die Dämpfe in einem anderen Gefäfse entwickeln. Zu diesem Zwecke ist am Extraktionsrohre E das seitliche Rohr r angesetzt, welches, mit einem kleinen Dampfkessel D verbunden, die Dämpfe zuleitet, während das Extrakt im Kölbchen K aufgefangen wird. Dieses Rohr r kann auch dazu dienen, um ein Gas, z. B. Ammoniak, Salzsäure, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff etc., in den Extraktionsprozefs einzuführen.

In dem soeben beschriebenen Apparate und ähnlichen anderen liegt die zu extrahierende Substanz fest in ein Rohr eingeschlossen. Will man nun bei der Extraktion den Vorteil der Siedebewegung anbringen, welche beim Extrahieren mancher Stoffe kaum zu entbehren ist, den Vorgang wenigstens sehr beschleunigt, dann kann man sich mit Vorteil des in Fig. 3 skizzierten Apparates bedienen, falls die zu extrahierende Substanz keine staubfeinen Teilchen enthält (die das Filter bei f verstopfen würden), z. B. bei Rübenschnitzeln, Futtermitteln, Gerberinden, Thee etc. Hierbei wird der Dampf durch r_1 aus dem wie bei Fig. 2 daran verbundenen Kölbchen oder einem besonderen Dampfentwickler zugeleitet, wodurch die kondensierte Flüssigkeit in E im Sieden erhalten und so die lose hineingeschüttete Substanz thatsächlich ausgekocht wird. Zum Abflusse dient das Heberrohr h, in dessen aufsteigendem Schenkel ein Filter f angebracht ist und dessen absteigender Schenkel in das Kölbchen, und zwar unter die Flüssigkeitsoberfläche geführt ist; derselbe trägt bei v das abgebrochen dargestellte Rohr zur Verbindung des Hebers mit der Aufsenluft, weil derselbe sich sonst wegen des im Kölbchen herrschenden Überdruckes d nicht füllen könnte. Das Filter besteht aus einem bei s eingeklemmten Platindrahtnetze und weiterhin bei f aus einem Systeme von drei oder vier ebensolcher Drahtnetze, wovon der Zwischenraum zwischen den beiden obersten mit einem losen Baumwollenbausche gefüllt ist. Diese Drahtsiebe sind an einem platinierten Metallstäbchen befestigt und durch o mittels eines Korkes eingesetzt. Wird dieser Kork luftdicht eingesetzt, dann wirkt der Apparat intermittierend, im anderen Falle kontinuierlich auswaschend.

Die Verbindungen bestehen auch hier aus Quecksilberzellen, welche wegen des schon erwähnten Überdruckes d mindestens 2 cm hoch gefüllt sein müssen. (Bei stofsendem Kochen kann der Verschlufs trotzdem unterbrochen werden, weshalb man ins Siedekölbchen zweckmäfsiger Weise eine mitgewogene Platinspirale legt.)

Beim Arbeiten mit diesem Apparate kam Vf. auf die Idee, denselben zum Auswaschen, resp. Extrahieren der festen Butterfettsäuren mit kochendem Wasser nach HEHNER zu benutzen, wobei sich zeigte, dafs derselbe für diesen und ähnliche Zwecke direkt brauchbar ist. Wenn man nämlich die Filter entfernt, das Rohr r verschliefst und o mit E verbindet, damit bei sehr flüchtigen Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff und Chloroform, von diesen nichts verloren geht, dann erhält man einen sehr wirksamen Extraktionsapparat für Flüssigkeiten. Die Konstruktion, in Fig. 4 dargestellt, dient für den Fall, dafs die Lösungsflüssigkeit schwerer ist, als die zu extrahierende, z. B. wässerige Flüssigkeiten durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, Fette und Fettsäuren, Petroleum durch Wasser etc. Die Konstruktion in Fig. 5 ist bestimmt für den umgekehrten Fall, z. B. wässerige Flüssigkeiten durch Äther, Benzin, Petroleumäther, Essigäther; Fette, Öle durch Alkohol etc.

Durch das vom BUNSEN-Brenner entlehnte Mischrohr m wird durch die Dämpfe das kondensierte Lösungsmittel, mit der zu extrahierenden Flüssigkeit innig gemischt, aufgeführt, und sammelt sich, mit dem Extrakte gesättigt, bei Fig. 4 unten, bei Fig. 5 oben an, von wo aus dasselbe durch die Abflufsröhren r ins Extraktionskölbchen zurück gelangt. Fig. 6 stellt schliefslich eine Konstruktion des Apparates für beide oben erwähnte Fälle zugleich dar. Die Dämpfe werden hier von aufsen zugeleitet, während das Extrakt durch das innere Abflufsrohr r_1 zurückfliefst. Dasselbe wird bei Anwendung eines schwereren

Fig. 4.

Fig. 5.

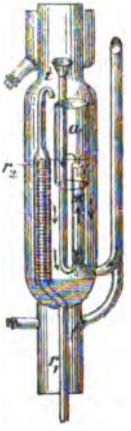


Fig. 6.

Fig. 7.

Lösungsmittels mit dem unten und oben offenen Rohre r_2 überstülpt, so dafs das Extrakt hierdurch aufsteigend an die Ausflufsöffnung gelangt. Bei leichteren Flüssigkeiten wird dies Rohr einfach weggelassen. Die Flüssigkeit kocht dann durch m hinauf und fliefst durch das weitere Mantelrohr a wieder zurück; das Lösungsmittel sammelt sich an der Oberfläche und fliefst durch die obere Öffnung von r_1 ab. Die losen Teile im Inneren des Apparates werden an Platindrähten am oberen Rande aufgehängt. Der Apparat bewirkt eine so energische und vollständige Extraktion, wie dies durch Ausschütteln schwer möglich ist.

Er ist direkt brauchbar in allen Fällen, wo sich die beiden Flüssigkeiten nach dem Schütteln rasch und leicht wieder voneinander trennen. Entmischen sich die Flüssigkeiten nach dem Umschütteln nur langsam, oder bilden sie gar eine Emulsion, was bei Siedehitze jedoch nicht so häufig der Fall ist, als bei gewöhnlicher Temperatur, dann ist der Apparat nicht ohne weiteres zu gebrauchen. Entweder kann man dann mit Unterbrechung destillieren (durch zeitweilige Entfernung der Wärmequelle), um den Flüssigkeiten Zeit zu geben zur Entmischung, oder man läfst die Flüssigkeit erst eine Zeit lang von den Dämpfen allein durchströmen unter Ableitung des Kondensierten nach aufsen, wodurch der Übelstand mitunter gebessert wird. Sind diese Manipulationen noch unzureichend, dann kann man die Dämpfe direkt in der zu extrahierenden Flüssigkeit verdichten, wozu sich der von CLEMENS WINKLER beschriebene Schlangenapparat vorzüglich eignet. Derselbe wird mit der Flüssigkeit zu $^3/_4$ gefüllt, in ein Kühlgefäfs gestellt und die Dämpfe von oben oder unten eingeleitet. Dieselben kondensieren sich dann sofort in der zu extrahierenden Flüssigkeit und bewegen sich dann in Tropfenform durch den Schlangen-

apparat, wodurch eine lebhafte Circulation, jedoch keine allzufeine Verteilung des Lösungsmittels bewirkt wird, so dafs dasselbe sich klar abscheidet und mit dem Extrakt gesättigt oben oder unten ansammelt, um von da ins Siedekölbchen zurückzugelangen Die Konstruktion derartiger Apparate kann man füglich der Phantasie der Leser überlassen. Die Quecksilberverbindungen erweisen sich auch dabei beinahe unentbehrlich.

In einzelnen Fällen wird man jedoch auch damit noch nicht zum Ziele gelangen und dann bleibt noch der von SCHWARZ kürzlich angegebene Apparat übrig, mit welchem auch die widerspänstigsten Flüssigkeiten extrahiert werden können. Vf. hat demselben die in Fig. 7 dargestellte Form gegeben, um ihn für schwere und leichte Flüssigkeiten gebrauchen zu können. Wie bei Fig. 9 wird das Abflufsrohr r_1 bei schweren Flüssigkeiten von dem Rohre r_2 überstülpt, während dies bei leichten Lösungsmitteln entfernt wird. An seiner Stelle setzt man dann ein mit Mischrohr verbundenes Trichterrohr, wie in Fig. 4 und 5, in den Apparat ein. Das Abflufsrohr ist zum Zwecke intermittierenden Abflusses oben heberförmig umgebogen. Diese Form erweist sich besonders da nützlich, wo es sich darum handelt, eine Flüssigkeit nach einander mit verschiedenen Lösungsmitteln zu behandeln; z. B. Fett mit Wasser und Alkohol, Bier mit Benzol und Chloroform (fremde Bitterstoffe).

Diese Extraktion mit einem tropfbar flüssigen Lösungsmittel ist jedoch bei weitem nicht so intensiv und rasch wirkend, als die zuerst beschriebene mittels Dampfes. Bei einem vergleichenden Versuche fand Vf. das folgende Verhältnis:

25 ccm einer verdünnten (weingelben) neutralen Eisenchloridlösung, worin eine Messerspitze voll Salicylsäure aufgelöst worden war [1], wurden mittels des Dampfextraktionsapparates, Fig. 6, innerhalb 50 Minuten durch Äther vollständig extrahiert, so dafs die rein gelbe Farbe der Eisenlösung wieder hergestellt war. Im SCHWARZ'schen Apparate in der Form von Fig. 7 war dasselbe Resultat erst in 20 Stunden erreicht, während dies auf dem gewöhnlichen Wege (Ausschütteln und Trennen im Scheidetrichter) nach zehnmaligem Ausschütteln und Trennen in Zeit von $1^1/_2$ Stunden bewirkt werden konnte — allerdings unter Verbrauch von einem halben Liter Äther. Man sieht daraus, welch grossen Vorteil, abgesehen von der Zeit, die eigentlich nicht in Rechnung kommt, da der Apparat keine Beaufsichtigung beansprucht, auch der Apparat von SCHWARZ schon gewährt. Wo dies jedoch möglich ist, wird man mit noch gröfserem Nutzen sich des Dampfextraktionsverfahrens bedienen.

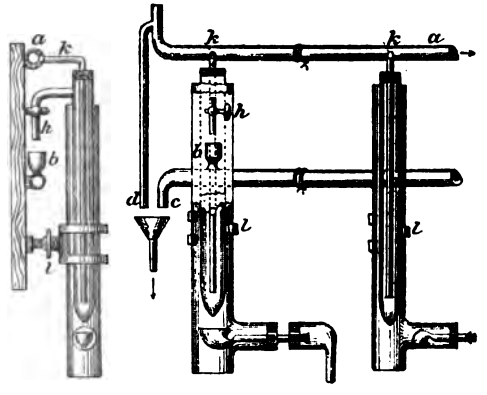


Fig. 8.

Was nun die Anwendung der Apparate betrifft, so ist dieselbe eine aufserordentlich ausgedehnte. Zu den schon bekannten Extraktionen, wobei das Ausschüttelungsverfahren in Anwendung kam, kommen eine Unzahl neuer, die wegen der Umständlichkeit des früheren Verfahrens niemals praktische Anwendung fanden.

Sobald möglich, wird Vf. über die quantitative Bestimmung von Gerbsäure (Extrahieren mit Essigäther), von Glycerin (Extrahieren mit Äther), von löslichen Fettsäuren (Extrahieren mit Wasser und Äther) betreffend die Analyse von Gerbematerialien, Wein, Bier, Fetten, Ölen, Seifen und die Bestimmung der Bitterstoffe des Bieres, womit Vf. schon einige Zeit beschäftigt ist, berichten.

Zum Schlusse macht er noch auf eine Einrichtung aufmerksam, die Vf. getroffen hat, um jederzeit einige Kühler zur Verfügung zu haben. Fig. 8 zeigt die Art der gemeinschaftlichen Verbindung von mehreren der oben erwähnten Kühler an eine Wasserleitung. An einem gemeinschaftlichen Brett oder einigen an der Wand befestigten Latten ist das Zuleitungsrohr a befestigt, von welchem die Kühler bei K abgezweigt sind. Das Kühlwasser durchströmt dieselben, sowie der Hahn h am Abflufsrohr des Kühlers geöffnet wird, welcher zugleich zur Regulierung der zu gebrauchenden Wassermenge dient. Ein

[1] Dieser Versuch mit der salycilierten Eisenlösung ist zur Prüfung der Apparate sehr geeignet, da der Farbenübergang von violetter Tinte in Gelb die Reaktion kennzeichnet und so die Stadien des Prozesses mit den Augen zu verfolgen gestattet.

gemeinsames Sammelrohr führt das erwärmte Wasser ab — eventuell in die konstanten Wasserbäder oder dergleichen. Der Zufluſs des Wassers wird so geregelt, daſs ein geringer Überschuſs durch *d* abtropft; durch eine Klemme *l* wird das äuſsere Kühlrohr festgehalten. Ein halbes Dutzend solcher Kühler nebeneinander werden sich in jedem Laboratorium, wo viel extrahiert wird, sehr bequem erweisen, da sie stets zum Gebrauche bereit und leicht zu reinigen sind.

Die oben beschriebenen Apparate können in bester Ausführung von Dr. ROB. MUENCKE, Berlin NW. Luisenstraſse 58, bezogen werden. (Ztschr. anal. Chem. **24.** 47—56. Ende Dez. [24. Okt.] 1884. Nymwegen.)

Kleine Mitteilungen.

Über Manganstahl, von F. GAUTIER. Der Vf. berichtet über neue Stahlsorten mit 9 bis 15 p. c. Mangangehalt nach Mitteilungen von HADFIELD und WERKES. Hiernach erfolgt die Darstellung dieser manganhaltigen Stahlsorten in der Weise, daſs man dem ruhig schmelzenden Stahle 80 prozentiges Ferromangan in solcher Menge hinzufügt, wie es dem gewünschten Mangangehalte entspricht, dann schmilzt und gieſst. Um Stahl mit einem Gehalte von 9 p. c. Mangan darzustellen, fügt man 11—12 Hundertteile des 80 prozent. Ferromangans mit 5,5—6 p. c. Kohlenstoff hinzu, so daſs der fertige Stahl 0,6—0,7 p. c. Kohlenstoff enthalten wird. Will man Stahl mit 13,75 p. c. Mangangehalt gewinnen, so müssen 17—18 p. c. der Legierung zugefügt werden; der Stahl enthält dann 0,9—1 p. c. Kohlenstoff. Die so erzeugten Stahlsorten sind leicht flüssig; die Guſsstücke besitzen eine beträchtliche Widerstandsfähigkeit gegen Stoſs, weshalb sie HADFIELD zur Anfertigung von Geschossen und Schanzbekleidungen empfiehlt. Derselbe hat aus diesen Stahlarten Äxte gegossen, welche, ohne vorher gehärtet zu sein, Eisen von 15—20 mm Dicke zerspalteten. Die meisten dieser Stahlarten sind mittels Bohrer und auf der Drehbank, ja selbst auf der Schmirgelschleife schwer zu bearbeiten. Hämmern und Strecken härten diese Stahlsorten; Anlassen ist, wie bei dem Wolframstahle, zu der Darstellung von Werkzeugen nicht erforderlich. In groſsen Stücken ist dieser Stahl nicht magnetisch, wohl aber die Feilspäne. (Génie civil **5.** 245; Pol. J. **254.** 499.)

Inhalt: André, G., Ammoniakalische Sulfate des Zinks 199. — v. Baumhauer, E. H., Thermoregulator 194. — Béchamp, A., Organismen, welche die Zymasen erzeugen 201. — Berthelot, Phosphortrifluorid 196. — Brasse, L., Einw. von Diastase auf rohe Stärke 201. — Cléve, P. T., Einwirk. von Wasserstoffsuperoxyd auf die Oxyde der seltenen Erden 198. — Duclaux, E., Lebensfähigkeit der Mikrobenkeime 200. — v. Ebner, V., Unterschied krystallin. und anderer anisotroper Strukturen 208. — Eder, J. M., Verh. der Haloidverbb. des Silbers gegen das Sonnenspektrum 194. — Engel, R., Auflösung von Magnesiumcarbonat durch Kohlensäure 198. — Etard, A., u. G. Bémont, Glaucoferrocyanide 198. — Frankland, Chem. Zersetzungen und deren Beziehungen zu den Mikroorganismen 202. — v. Freudenreich, E., Mikroorganismen der Luft hoher Gegenden 199. — Gautier, F., Manganstahl 205. — Gladstone, J. H., Brechungsäquivalente 198. — Gossin, E., Einwirk. von Schwefelsäure auf Jodcyan 198. — Hanriot, Wasserstoffsuperoxyd 198. — Joly, A., Krystallis. Hydrat der Phosphorsäure 196. — Lorenzen, Mineralien von Grönland 208. — Moissan, H., Darst. des Phosphortrifluorids 196. — Müntz, A., und E. Aubin, Kohlenstoffverbb. in der Luft 196. — Nichols, E. L., Spektrophotometrische Studien über Farbstoffe 194. — Osmond und Werth, Zellige Struktur des geschmolzenen Stahles 198. — Oudemans, A. C., Krystallisiertes Ferrosulfat 198. — Reed, L., Einwirk. von Borsäure auf Calciumcarbonat 198. — Regelsberger, F. F., Ammoniakalische Verbb. des Uranylchlorids 199. — Smith, E. G., Chrysotil 208. — Thorpe, T. E., Atomgewicht des Titans 199. — Vries, H. de, Diffusion der Flüssigkeiten 198. — Wollny, R., Analytische Operationen und Apparate zum Fällen von Niederschlägen 204.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Chemisches Centralblatt.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische u. technische Chemie

1885. **Beiblatt.** 18. März.

Alle auf das Beiblatt bezüglichen Mitteilungen, Anfragen und Zusendungen sind zu richten an die Buchhandlung LEOPOLD VOSS in Hamburg, Hohe Bleichen 18.

Inserate werden mit 20 Pf. für die gespaltene, mit 40 Pf. für die durchlaufende Petit-Zeile berechnet. Bei größeren Inseraten und mehrmaligen Wiederholungen tritt entsprechende Ermäßigung des Preises ein. Beilagen nach Übereinkunft.

Verlag von **Friedrich Vieweg & Sohn** in **Braunschweig.**
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)
Soeben erschien:

Dr. R. Frühling und **Dr. J. Schulz.**
gerichtl. vereid. Handels-Chemiker zu Braunschweig.

Anleitung zur Untersuchung der für die Zucker-Industrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Producte, Nebenproducte und Hülfssubstanzen. Zum Gebrauche zunächst für die Laboratorien der Zuckerfabriken, für Chemiker, Fabrikanten, Landwirthe und Steuerbeamte, sowie für landwirthschaftliche und Gewerbeschulen. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. **Dritte** vermehrte und verbesserte Auflage. gr. 8. geh. **1. Lieferung.**
Preis 2 Mark 50 Pf.

Verlag von **Friedrich Vieweg & Sohn** in **Braunschweig.**
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)
Soeben erschien:

Pyrochemische Untersuchungen
von
Carl Langer und **Victor Meyer,**
mitgeteilt von Letzterem.
Mit 17 Holzstichen. gr. 8. geh. **Preis 4 Mark.**

Verlag v. **Leopold Voss** in Hamburg, Hohe Bleichen 18.

General-Register
zum
Chemischen Central-Blatt
III. Folge. I—XII. Jahrgang. (1870—1881.)
Bearbeitet von
Prof. Dr. **Rud. Arendt,**
Redakteur des Chemischen Central-Blattes.
Lex. 8. 1883. **Preis 30 Mark.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig).

Handbuch
der
Organischen Chemie
von
Dr. F. Beilstein,
Professor der Chemie am Technologischen Institute zu St. Petersburg.

Zweite, völlig umgearbeitete Auflage in 3 Bänden.
Erscheint in Lieferungen zum Preise von M. 1.80.
Erschienen bis Mitte März 4 Lieferungen.

Herder'sche Verlagshandlung in Freiburg (Baden).

Soeben ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Baumhauer, Dr. H., Leitfaden der Chemie insbesondere zum Gebrauch an landwirtschaftlichen Lehranstalten **Erster Teil: Anorganische Chemie.** Mit 31 in den Text gedruckten Abbildungen. gr. 8. (VIII u. 149 S.) M. 1.50.

Herder'sche Verlagshandlung in Freiburg (Baden).

Soeben sind erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Lorscheid, Dr. J., Lehrbuch der anorganischen Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft. Mit 171 in den Text gedruckten Abbildungen und einer Spektraltafel in Farbendruck. **Zehnte Auflage mit einem kurzen Grundriß der Mineralogie.** gr. 8. (XIV u. 388 S. und 3 Tabellen.) M. 4; in Originaleinband: Halbleder mit Goldtitel M. 4.60.

Lehrbuch der organischen Chemie. Mit 79 in den Text gedruckten Abbildungen, 5 Tabellen und 1 Tafel. **Dritte, verbesserte Auflage.** gr. 8°. (XII u. 270 S.) M. 3.60; in Originaleinband: Halbleder mit Goldtitel M. 4.20.

Von demselben Verfasser sind erschienen:

Leitfaden der anorganischen Chemie. Mit 107 in den Text gedruckten Abbildungen und einer Spektraltafel in Farbendruck. gr. 8°. (VIII u. 250 S.) M. 2.80; in Originaleinband: Halbleder mit Goldtitel M. 3.30.

Leitfaden der organischen Chemie. Mit 25 in den Text gedruckten Abbildungen. gr. 8°. (VIII u. 118 S.) M. 1.40; in Originaleinband: Halbleder mit Goldtitel M. 1.80.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg.

Repetitorium der Chemie.

Mit besonderer Berücksichtigung

der für die Medizin wichtigen Verbindungen sowie der Pharmacopoea Germanica

namentlich zum Gebrauche

für Mediziner und Pharmazeuten

bearbeitet von

Dr. Carl Arnold,

Repetitor für Chemie u. Vorstand des chemischen Laboratoriums der Kgl. Tierarzneischule zu Hannover.

8. 1885.

Broschiert M. 5.—. Gebunden M. 6.—.

Wer kennt ein billiges bewährtes Verfahren

Kühlkeller

im Sommer gut

kühl und **trocken**

zu erhalten? Offerten unter **W. T. 455** an **Haasenstein & Vogler, Dresden,** erbeten.

Verlag von **Friedrich Vieweg und Sohn** in **Braunschweig.**
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

Pyridin, Chinolin

und deren Derivate.

Von **Dr. Sigmund Metzger**

in Nürnberg.

Gekrönte Preisschrift der philosophischen Facultät der Universität Würzburg.
gr. 8. geh. **Preis 4 Mark.**

Verlag von Leopold Voß in Hamburg.

Verbrennen und Begraben bei unsern Vorfahren.

Von

Dr. E. Rautenberg.

Herausgegeben auf Veranlassung des Vereins für Leichenverbrennung in Hamburg.

gr. 8. 58 S. 1885. Preis 75 Pfennig.

Verkäufer oder Lagerist.
Stellegesuch.

Ein junger Drogist, der auch 1 Jahr in einer Apotheke servierte, sucht per 1. April, gestützt auf gute Empfehlung, Stellung als Lagerist oder Verkäufer.

Gefl. Offerten bitte unter **K. 2** an **Haasenstein & Vogler** in **Gera** zu richten.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg und Leipzig. — Druck von J. F. Richter in Hamburg.

№ 12. **Chemisches** 25. März 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Molekularsphäre und Molekularstruktur.

von

Wilhelm Bachmeyer.

Bekanntlich hat A. Avogadro (Journ. de Phys. Juli 1811) den Satz aufgestellt: Die Anzahl der Moleküle sei bei allen Gasen in gleichen Raumteilen die gleiche. Dieser wichtige Satz, von seinen Zeitgenossen nicht beachtet, im Laufe der Zeit oft bestritten, hat seine Gültigkeit trotzdem bewahrt. Ebenso sachlich richtig, wie einfach, haftet ihm jedoch das Mifsgeschick an, in früheren wie in jetzigen Zeiten verkannt und falsch verstanden worden zu sein. Bis in die neueste Zeit herein ist er die unmittelbare Veranlassung zu der irrigen Anschauung, als ob die Moleküle aller einfachen und zusammengesetzten Gase gleich grofs seien. Eine Anschauung, der selbst noch in den neueren Lehrbüchern der Chemie Rechnung getragen ist, trotz der epochemachenden Arbeiten von Clausius über die molekulare Bewegung und ihre Geschwindigkeit, die Länge der von den Molekeln zurückgelegten Wege, trotz der Publikationen von Loschmidt, Lothar Meyer, Alexander Naumann, William Thomson, Maxwell u. a. über die relative Gröfse der Moleküle auf grund der kinetischen Theorie der Gase, trotz der Arbeiten Kopp's, Thorpe's, Lossen's, Buff's, Schiff's etc. über Molekularvolume flüssiger Körper, berechnet auf grund der Dichtigkeiten und der Molekulargewichte. Die Anschauung, dafs die Moleküle der gasförmigen Stoffe gleich grofs seien, an sich schon widersinnig, ist durch das Experiment gestürzt, mit ihr hat man nicht weiter mehr zu rechten.

Nachfolgende Betrachtung stützt sich daher auf die Gröfse der Molekularsphären, wie sie aus den Arbeiten obiger und einer Reihe anderer Forscher hervorgeht.

Kopp gelangte durch seine Studien über die Molekularvolume (besser Molekularsphären) bekanntlich aufser anderen zu den folgenden Sätzen:

I. Die Molekularvolume isomerer Körper sind identisch.

II. Das Molekularvolum ist unabhängig von der Molekularstruktur.

III. Das Volum der Verbindung $C_a H_b O_c O_d$ ist $= 11a + 5{,}5b + 7{,}8c + 12{,}2d$, wobei c die Anzahl der einfach und d die der doppelt gebundenen Sauerstoffatome ist.

Zu diesen Sätzen Kopp's kommt ein weiterer hinzu:

IV. Die einwertigen Elemente haben ein konstantes Atomvolum, bei den mehrwertigen Elementen sind die Atomvolume nach bestimmten Gesetzen variabel.

Von diesen Sätzen liefs Kopp selbst nach den Erfahrungen, die er über Aldehyd und Paraldehyd, über Aldehyd und Buttersäure etc. gemacht, den zweiten fallen.

Durch die Arbeiten SCHIFF's, STÄDEL's, ZANDER's ist auch der erste Satz hinfällig.

Durch die Beobachtungen STÄDEL's über gechlorte Äthane und die THORPE's über gechlorte Methane scheint auch der vierte Satz umgestofsen.

Die soeben erwähnten Sätze über Molekularsphären und ihre Widerlegungen wurden angeführt, weil ich im Verlaufe meiner Betrachtungen über Molekularstruktur darauf zurückzukommen benötigt bin.

Haben nun die Arbeiten KOPP's und seiner Nachfolger auf dem von ihm betretenen Wege ein hohes wissenschaftliches Interesse, ist doch auf grund derselben, sowie der von SCHRÖDER seit einer langen Reihe von Jahren ausgebauten Sterentheorie manch wichtiger Schlufs über die Konstitution der Körper, namentlich in bezug auf doppelte oder einfache Bindung ihrer Atome gemacht und die Vorstellung über doppelte Bindung korrigiert worden, so dürften doch die Bestimmungen der Molekularquerschnittssummen, und somit der relativen Gröfse der Querschnitte gasförmiger Molekeln selbst, sowie der Molekulargröfsen im absoluten Mafse von viel weittragender Bedeutung für die theoretische Chemie sein und werden. Mit Hilfe der von CLAUSIUS wissenschaftlich begründeten kinetischen Theorie der Gase ist man bekanntlich im stande, die Geschwindigkeit der molekularen Bewegung und somit die Länge der von den Molekeln zurückgelegten Wege in absolutem Mafse angeben zu können.

Als eine Folgerung derselben ergiebt sich die Berechnung der räumlichen Ausdehnung der Molekeln. Die erste Arbeit über die Gröfse der Luftmolekeln rührt von LOSCHMIDT her, der eine diesbezügliche Arbeit in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie vom Jahre 1865 niederlegte, dieser Arbeit folgten bald andere hochberühmte Namen. Dr. OSKAR EMIL MEYER, der um die Zugänglichmachung und die Verwertung der kinetischen Theorie für weitere Kreise hochverdiente Forscher, hat aus einer Reihe von Reibungsbeobachtungen und der daraus abgeleiteten Werte der molekularen Weglänge die Querschnittssumme aller in der Raumeinheit enthaltenen Molekularsphären berechnet, und führt die Zahlen, welche in Quadratcentimetern die Summe der Querschnitte für die in einen Kubikcentimeter Gas unter dem Drucke einer Atmosphäre enthaltenen Moleküle angeben, wie folgt auf:

Luft	17 700	Kohlensäure, CO_2	26 000
Wasserstoff, H_2	9 500	Stickoxydul, N_2O	26 000
Kohlenoxyd, CO	18 000	Schweflige Säure, SO_2	36 400
Stickstoff, N_2	17 900	Grubengas, CH_4	20 800
Stickoxyd, NO	18 400	Ammoniak, NH_3	24 000
Sauerstoff, O_2	16 700	Äthylen, C_2H_4	30 400
Chlorwasserstoff, HCl	24 100	Methyläther, C_2H_6O	41 800
Chlor, Cl_2	37 300	Chlormethyl, CH_3Cl	38 500
Wasserdampf, H_2O	27 200	Dicyan, C_2N_2	42 200
Schwefelwasserstoff, H_2S	28 100.		

Es ist klar, dafs diese Querschnittssummen es nicht ermöglichen, die Gröfse der einzelnen Moleküle in absoluten Mafsen anzugeben [1], solange wir ihre Zahl nicht kennen. da jedoch nach AVOGADRO der Wert dieser Zahl bei allen Gasen gleich ist, so vermögen wir, indem wir die Quadratwurzeln aus obigen Zahlen ziehen, relative Mafse für eine Seite ihrer Quadrate, die als Längenausdehnung anzusehen ist, anzugeben. Diese vergleichenden Zahlen der Längenausdehnung der verschiedenen Gasmolekeln sind von O. E. MEYER, wie folgt, angegeben:

Atomdurchmesser, berechnet aus den beobachteten Molekulardurchmessern für:

H = 49
O = 65
N = 67
C = 69
S = 70
Cl = 99.

[1] Im übrigen sei bemerkt, dafs durch die Kenntnis der molekularen Weglänge und des Kondensationskoeffizienten, sowie aus den Abweichungen von BOYLE's Gesetz die Molekulardurchmesser, ausgedrückt in Millionteltmillimetern, berechnet wurden.

Beobachtete Längenausdehnung des Moleküls:

$HCl = 155$	$H_2O = 165$
$CO_2 = 161$	$CH_3Cl = 196$
$N_2O = 161$	$CH_4 = 144$
$SO_2 = 191$	$C_2H_4 = 174$
$NH_3 = 155$	$C_2H_5Cl = 218$
$NO = 136$	$C_2H_6O = 205.$
$C_2N_2 = 205$	

Gehen wir nun von dem Gesichtspunkte ebener Atomsysteme im Sinne der Atomverkettung nach KEKULE und der neueren Anschauung über doppelte Bindung aus, so kommen wir zu folgenden Rechnungsresultaten für die gröfste Längenausdehnung des Moleküls:

$HCl = 148.$

CO_2 für den Fall, dafs die Sauerstoffanlagerung nicht nach entgegengesetzten Seiten stattfindet und für die doppelte Bindung den halben Wert eines Kohlenstoffatomdurchmessers gerechnet $= 174$.

N_2O die doppelte Bindung wie vorher berücksichtigt $= 167$.

SO_2 unter der Voraussetzung der Bindung bei $CO_2 = 170$, im anderen Falle $= 200$.

$NH_3 = 165$. $NO = 165$.

C_2N_2. Isocyan für die weiteren Bindungen, je den Wert eines halben Atomdurchmessers C in Rechnung gesetzt $= 205$.

$H_2O = 163$	$CH_3Cl = 217$	$CH_4 = 167$
$C_2H_4 = 178$	$C_2H_5Cl = 236$	$C_2H_6O = (CH_3)_2O = 301.$

Betrachten wir nun die beobachteten mit den berechneten Zahlen, so wird eine auffallende Übereinstimmung nicht zu leugnen sein, die selbst durch das weit abweichende Resultat beim Methyläther nicht als zufällig erklärt werden kann. Die berechneten Zahlen stellen sich fast durchweg höher, als die gefundenen, bedenkt man jedoch, dafs die nach den geläufigen Anschauungen über Atomverkettung berechnete gröfste Längenausdehnung keineswegs in allen Fällen die Seite der kleinsten Quadrate zu sein braucht, so werden die wirklichen Werte meist tiefer liegen. Nehmen wir z. B. an, dafs die berechnete gröfste Längenausdehnung des Methyläthers zusammenfällt mit der Hypothenuse des kleinsten Quadrates, so ergiebt sich für eine Seitenlänge annähernd die Zahl 213, welche nur um acht Einheiten abweicht von der gefundenen Zahl 205. Die oben angeführten beobachteten Zahlen, welche keinen Vergleich aushalten mit den berechneten Zahlen, sobald wir sie unter der Annahme räumlicher oder linearer Anlagerung der Atome betrachten, stellen sich auf einmal nahe übereinstimmend unter die Annahme der Anordnung der Atome in der Ebene nach den allgemein geläufigen Gesichtspunkten über Atomverkettung im Sinne KEKULE's, ERLENMEYER's u. s. f. Reichen auch die oben aufgeführten, in ihrer Zahl allerdings beschränkten Beispiele keineswegs aus, um die Annahme ebener Atomsysteme mit einer unseren modernen Anschauungen über Atomlagerung wenigstens nahekommenden Anordnung der Atome im Molekül als über jeden Zweifel erhaben hinzustellen, so dürfte doch die Vermutung berechtigt sein, dafs die weiteren Arbeiten über Molekulargröfsen auf Grund der kinetischen Theorie der Gase eher eine Bestätigung als eine Verneinung obiger Ansicht bringen werden, umsomehr, als obige Anschauung noch durch Thatsachen unterstützt wird, welche teils im Gebiete der physikalischen Chemie, teils der reinen Chemie liegen.

Wäre der Satz von KOPP: das Molekularvolum ist unabhängig von der Molekularstruktur und nur abhängig von der prozentischen Zusammensetzung, mit anderen Worten, das Molekularvolum ist die Summe der Atomvolume der das Molekül bildenden Atome, richtig, oder wäre die Annahme, der Molekularquerschnitt sei gleich der Summe der das Molekül konstituierenden Atomquerschnitte gerechtfertigt, so müfste z. B. Buttersäure $C_4H_8O_2$ das doppelte Volum haben als Aldehyd C_2H_4O, in Wirklichkeit verhalten sich aber die Volume beider Körper wie 106,7 : 56,9; andererseits verhält sich z. B. die Summe der Atomquerschnitte eines Wassermoleküls zu dem wirklichen Querschnitt des Wassermoleküls wie 17 900 : 27 200.

Durch diese Beispiele ist erwiesen, dafs, seien die Atome im Molekül räumlich oder eben gelagert, die Anordnung derselben in jedem Falle eine entscheidende Rolle spielt. Diese Thatsache steht also wenigstens nicht im Gegensatze zu der oben ausgesprochenen Vermutung.

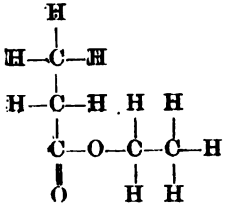
Die Molekularvolume der Isomeren sind ebenfalls nicht identisch. ZANDER fand das Volum von Dipropylanilin zu 243,1 und das des Diisopropylanilins zu 235,4. Für isomere Ester stellte SCHIFF den Satz auf: das Molekularvolum der isomeren Ester ist

um so gröſser, je kleiner die Anzahl der Kohlenstoffatome im Säureradikal, und je gröſser sie im Alkoholradikal ist, er fand z. B. folgende Zahlen für das Volum von:

$$CHO_2 - C_4H_9 = 130{,}74$$
$$C_2H_3O_2 - C_3H_7 = 128{,}56$$
$$C_3H_5O_2 - C_2H_5 = 127{,}83$$
$$C_4H_7O_2 - CH_3 = 126{,}00.$$

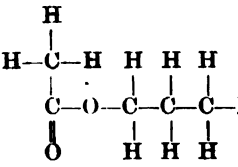
Betrachten wir nun die Resultate SCHIFF's im Lichte ebener Atomsysteme, so ist im allgemeinen klar, daſs, je gröſser die Anzahl der Kohlenstoffatome im Alkoholradikal ist, eine desto gröſsere gröſste Längenausdehnung des Moleküls die Folge sein muſs. Einige Beispiele werden die Sache deutlicher machen:

1.



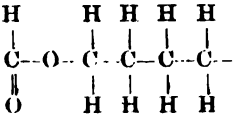
hier beträgt die gröste Längenausdehnung des Moleküls die Summe der Durchmesser von $3C + O + 2H$.

2. Dagegen:



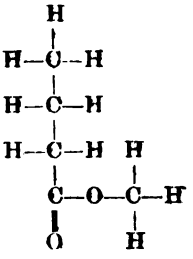
hier beträgt die gröſste Längenausdehnung des Moleküls die Summe der Durchmesser von $4C + O + 2H$.

3.



hier beträgt die gröſste Längenausdehnung des Moleküls die Summe der Durchmesser $5C + O + H$.

4.



hier beträgt die gröſste Längenausdehnung des Moleküls die Summe der Durchmesser von $4C + O + H$.

Man sollte also erwarten, daſs das buttersaure Methyl ein gröſseres Volum als das propionsaure Äthyl zeige, da der Wert von H kleiner ist als von C. Erwägt man jedoch, daſs bei der angegebenen Struktur aus Gründen, die in der ebenen Geometrie wurzeln, die Seite des kleinsten Quadrates bei propionsaurem Äthyl nahezu zusammenfallen muſs mit der gröſsten Längenausdehnung, während dies gerade bei buttersaurem Methyl wegen der kurzen Seitenkette am zweiten Atom der gröſsten Längenausdehnung nicht der Fall zu sein braucht, so sind gerade die Beobachtungen SCHIFF's ein weiterer Beleg für die Annahme kleinster Quadrate und für obige Vermutung ebener Atomsysteme im Sinne KEKULE's Atomverkettung.

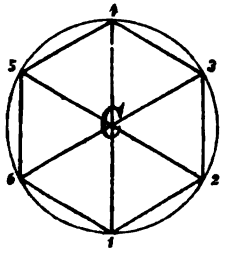
Inbezug auf den früher angeführten 4. Satz der Molekularvolumtheorie nach KOPP fand SCHIFF, daſs sich weder für den alkoholischen Sauerstoff ein fester Wert feststellen läſst, noch weniger für den aldehydischen Sauerstoff eine Konstanz sich ergiebt. Das Volum des aldehydischen Sauerstoffes in der homologen Reihe der Fettsäuren vermehrt sich mit dem Aufsteigen der Reihe. Es ist in der Ameisensäure 9,5, in der Essigsäure 12,2 und in der Valeriansäure 18,7.

Wie verhalten sich diese Resultate gegen meine obige Annahme? Nimmt man, wie es ja schon oben bei der Erörterung der Ester geschehen ist, an, daſs der aldehydische Sauerstoff mit doppelter Bindung, resp. weiterem Abstande am Ende der Kette gelagert ist, so ergiebt sich als notwendige Folge, daſs, je länger diese Kette ist, desto mehr der

Wert für den aldehydischen Sauerstoff wachsen muſs, bei natürlich gleichbleibendem Atomdurchmesser des Sauerstoffes. Man braucht sich ja nur daran zu erinnern, daſs die gröſste Längenausdehnung die Seite des kleinsten Quadrates beeinflussen wird, und daſs wir es nicht mit linearer Ausdehnung allein, sondern mit Quadraten derselben zu thun haben. Es erscheint demnach nichts weniger auffallend, als daſs das Sauerstoffatom, obwohl an sich von immer gleichem Werte, als aldehydisches Atom infolge seiner Stellung immer höhere Werte aufweist, je höher die Fettsäuren in der homologen Reihe stehen, mit anderen Worten, je länger die Kette ist, an deren Ende es in das Molekül eintritt. Aber auch der alkoholische Sauerstoff; an sich mit dem aldehydischen von gleichem Durchmesser, wird, da er in die Seitenkette eintritt, zwar weniger Variabilität als der aldehydische zeigen, aber immerhin je nach der Länge der Kohlenstoffatomkette die Seite des kleinsten Quadrates beeinflussen. Somit stehen auch diese Beobachtungen SCHIFF's im Einklange mit der oben ausgesprochenen Theorie und geben jedenfalls eine bessere und natürlichere Erklärung für die Zunahme des Wertes von aldehydischem Sauerstoff beim Aufsteigen in der homologen Reihe der Fettsäuren, als wenn man annehmen muſs, daſs beim Aufsteigen in der Reihe das Sauerstoffatom sich immer weiter vom Kohlenstoffatom entfernt, wofür bei nur einiger Objektivität sich weder eine physikalische noch chemische Ursache angeben läſst.

Daſs auch das Volum der einwertigen Elemente, wie STÄDEL, THORPE etc. nachgewiesen haben, keine Konstanz zeigt, ist an und für sich selbstverständlich, sowie der Nachweis geliefert ist, und das ist ja der Fall, daſs das Molekularvolum abhängig ist von der Molekularstruktur. Der Wert für Chlor, Brom, Jod etc. wird natürlich variieren, je nachdem das betreffende Atom in eine Seitenkette, oder am Ende der Kette eintritt, je nachdem die Kette länger oder kürzer ist, denn es wird in dem einen wie dem anderen Falle bald mehr, bald minder, an sich zwar gleichbleibend, die Seite des kleinsten Quadrates alterieren.

Läſst sich die Vermutung der Atomlagerung in der Ebene mit den wichtigsten Sätzen der physikalischen Chemie in Einklang bringen, so harmoniert sie ebensogut mit den Thatsachen, welche uns die reine Chemie lehrt. Jedem Chemiker ist es bekannt, daſs im Sumpfgas, sowie im Benzol, die Wasserstoffatome gleichwertig sind, d. h., daſs von allen Verbindungen, welche durch die Substitution eines Wasserstoffatoms im Benzol durch einwertige Atome oder Atomketten entstehen, nur eine einzige Modifikation existiert, daſs ferner bei Disubstitutionsprodukten, gleichartigen Tri- und Tetrasubstitutionsprodukten je drei Isomerien möglich sind. Man war und ist gezwungen, die möglichen und wirklichen Isomerien, z. B. bei den Disubstitutionsprodukten des Benzols, dadurch zu erklären, daſs man einen Benzolkern im Sinne KEKULE's oder LADENBURG's annahm und annimmt und die Isomerien durch die Stellung der eingetretenen Atome oder Atomgruppen 1 : 2 oder 1 : 3 oder 1 : 4 erklärt. Die Angabe eines sachlicheren Grundes als der ist, die Verschiedenheit rühre daher, weil bei der Orthostellung die eingetretenen Gruppen oder Atome benachbart, bei der Metastellung durch ein und bei der Parastellung durch zwei Wasserstoffatome getrennt sind, ist bis jetzt unterblieben. Nimmt man jedoch, wie es eben geschehen ist, die Lagerung der Atome auch beim Benzol in der Ebene an im Sinne kleinster Quadrate, so ist für das erste klar, daſs im Falle die sechs Kohlenstoffatome des Benzolkerns sich auf einer Kreisperipherie befinden und gleichweit voneinander abstehen, also in den Ecken eines dem Kreise eingeschriebenen regulären Hexagons liegen, nur eine Modifikation bei der Vertretung eines Wasserstoffatomes durch andere Elementaratome oder Atomgruppen existieren kann. Die Seite des kleinsten Quadrates ist offenbar dieselbe, ob das neue Atom bei 1, 2, 3 etc. eintritt. Dies ändert sich aber sofort, sowie die Abstände zwischen 1, 2, 3, 4, 5, 6 ungleich werden.



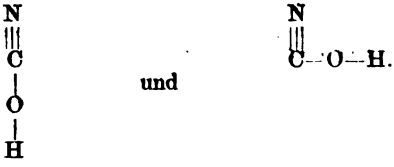
Gehen wir nun unter den gleichen Bedingungen auf die Disubstitutionsderivate über, so ist ebenfalls klar, daſs die Seite des kleinsten Quadrates und die Gröſse der Fläche davon abhängt, ob Ortho-, Meta- oder Parastellung gegeben ist. Da es gerade physikalische Unterschiede, wie Siedepunkt, Schmelzpunkt etc. sind, welche die Isomeren charakterisieren, es aber nicht zu leugnen ist, daſs die Zu- oder Abnahme des Molekularquerschnittes die Eigenschaften der Körper verändern wird, so haben wir hier einen sachlichen Grund für das verschiedenartige Verhalten von Isomeren. Ganz gleiche Gründe lassen sich auch für die Tri- und Tetrasubstitutionsprodukte des Benzols anführen.

Ich habe vorhin bemerkt, nur unter der Bindung, daſs die Kohlenstoffatome des Benzolkerns in den Ecken eines regulären Hexagons liegend gedacht werden, sei es möglich, die Gleichwertigkeit der Wasserstoffatome des Benzols zu erklären. Diese Annahme

wirft nun zugleich ein Streiflicht auf die vielumstrittene Frage, ob KEKULE's oder LADENBURG's Benzolformel die richtige sei, mit anderen Worten, ob die Kohlenstoffatome im Benzolkern alternierend doppelt und einfach gebunden seien, oder ob je ein Kohlenstoffatom mit drei Kohlenstoffatomen in einfacher Bindung sich befinde.

Gehen wir von der Ansicht aus, die Kohlenstoffatome befinden sich abwechselnd in doppelter und einfacher Bindung im Benzolkerne, so muſs nach der heutigen Anschauung über doppelte Bindung, als einer lückenhaften, der Fall eintreten, daſs die Abstände zwischen je zwei Kohlenstoffatomen variieren, mithin geht das reguläre Hexagon in ein unregelmäſsiges Hexagon über, die zwei Ecken verbindenden Geraden werden verschieden lang, und es giebt verschiedene kleinste Quadrate, je nachdem die Substitution an 1 oder 2 etc. stattfindet. Es müſsten sich also Isomeren z. B. für Chlorbenzol, Monomethylbenzol etc. ergeben. Die Annahme ebener Atomkomplexe schlieſst demnach doppelte Bindung im Benzolkern aus. Wollte man auch von ebenen Atomsystemen absehen, so würden sich, selbst bei der Annahme einer Anordnung der Atome im Raume, ähnliche Gründe gegen doppelte Bindung im Benzolkerne geltend machen lassen.

Als ein weiteres Moment für die Vermutung ebener Atomsysteme ergiebt sich die Erklärung von Isomeriefällen nicht bloſs bei den Benzolderivaten, sondern bei allen Verbindungen ohne Zuhilfenahme weit hervorgeholter wechselnder Bindung. Ich möchte nur auf Cyansäure und Isocyansäure aufmerksam machen.



Die Anlagerung der Atome in der Ebene und die darauf basierte Annahme kleinster Molekularquadrate eröffnet zugleich die Perspektive einer gröſseren Anzahl von Isomeriefällen und erklärt möglicherweise gefundene neue Isomeren von vornherein.

Mag auch diese, wie überhaupt jede Hypothese das Kind ihrer Zeit sein, abzuleugnen wird nicht sein, daſs sie eine Reihe der wichtigsten gefundenen Resultate in einer einfachen Weise zu erklären vermag.

Bamberg im Februar 1885.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

John W. Langley, *Die Chemische Affinität.* I. Der Begriff „Affinität". II. Quantitative Messungen der Affinität. Vortrag, gehalten in der Versammlung der amerikan. Gesellsch. z. Förder. d. Wissensch. Philadelphia 1884. (Amer. Journ. of Science [3.] **28.** 360—73, 437—40.)

Berthelot, *Bemerkungen über das Gesetz des Arbeitsmaximums.* Die Resultate der Untersuchungen von BERTHELOT und GUNTZ (**84.** 303. **85.** 164) über die gegenseitige Verdrängung von Flufssäure und anderen Säuren zeigen abermals, daſs das Prinzip des Arbeitsmaximums die Vorhersage der chemischen Wirkungen auf zwei Hauptpunkte zurückführt, nämlich auf die Kenntnis der entwickelten Wärmemengen, deren gröſste positive Summe die chemische Aktion bestimmt, und auf die Kenntnis der Dissociation, welche über die Gleichgewichtszustände Rechenschaft giebt. Es soll nicht gesagt werden, daſs bei chemischen Reaktionen niemals Wärme absorbiert werde, allein die Absorption ist stets die Wirkung äuſserer Energien, welche der eigentlichen Affinität fremd sind. In der That werden die von einer Wärmeabsorption begleiteten Erscheinungen durch folgende zwei Ursachen hervorgerufen: entweder durch Dissociation der Hauptprodukte oder der sekundären Produkte, welche daraus entstehen; oder aber durch Änderungen des Aggregatzustandes (Schmelzung, Verdampfung, Ungleichheit der Kondensationen und spezifischen Wärmen) kurz die endothermischen Erscheinungen werden stets durch verschiedene äuſsere und fremde Energien hervorgebracht, welche nach den bekannten Gesetzen der Physik und der Thermodynamik eingeführt werden können.

Einige Worte sind notwendig über den Einfluſs der Temperatur auf die chemischen Thätigkeiten und über das Eingreifen von Wärmeenergien, welche die Folge davon sein

können. Im Prinzip sind die thermodynamischen Theoreme über die Beziehungen, welche die Umwandlung der Wärme in Arbeit begrenzen, je nach der Temperatur, bei welcher man operiert, nur dann anwendbar auf die Arbeit einer Kraft, wenn diese Arbeit im Verlauf der wirklich ausgeführten Operation das Resultat ist einer Umwandlung der Wärme, und umgekehrt. Wenn diese Umwandlung nicht das notwendige Zwischenglied der vollbrachten Arbeit ist, haben die von jenen Theoremen gesetzten Grenzen keine notwendige Geltung mehr. Also nur für diejenigen Fälle, wo ein umkehrbares Eingreifen von Wärmeenergien in die chemischen Erscheinungen stattfindet, z. B. bei den Dissociationen, Schmelzungen, Verdampfungen, Lösungsvorgängen, Zustandsänderungen u. s. w. können jene Theoreme angezogen werden; vielleicht auch für die Fälle, wo die Ungleichheit zwischen der spezifischen Wärme der Bestandteile und der Verbindungen eine mit der Temperatur variable Wärmemenge eingreifen läfst. Diese letzteren Fälle verdienen besondere Beachtung.

Die chemische Verwandtschaft kann nämlich, soweit sie durch die bei den Reaktionen entwickelte Wärme gemessen wird, ausgedrückt werden durch die Summen zweier Glieder, von denen das eine konstant ist und, wenn man will, die bei —273° entwickelte Wärme repräsentiert, das andere mit der absoluten Temperatur veränderlich ist, also $a = A + f(t)$.

Bei den Berechnungen und Anwendungen des Prinzips des Arbeitsmaximums hat Vf. stets gesucht, das zweite Glied zu eliminieren, oder es wenigstens auf den möglichst kleinsten Wert zu reduzieren. Deshalb hat Vf. als Vergleichswerte aufgestellt die Verbindungswärmen der vollkommenen Gase, die ohne Volumänderung gebildet werden, ein Umstand, bei welchem in der Regel die spezifische Wärme der Verbindung gleich zu sein scheint derjenigen der Bestandteile. Dasselbe hat Vf. gethan für die Reaktionen, bei denen nur feste Körper eingreifen, wobei die Summe der spezifischen Wärmen gleichfalls ziemlich dieselbe ist für die Bestandteile wie für die Verbindungen (ebenso wie die Summe der Volume). Unter diesen Umständen und in der Nähe der gewöhnlichen Temperatur ist die entwickelte Wärme fast unabhängig von der Temperatur; die Funktion der Temperaturen ist dann Null oder fast Null.

Die Funktion der Temperaturen, oder ihr Derivat, könnte in den Fällen dieser Art nur dann einen merklichen Wert erreichen, wenn hier stets eine beginnende Dissociation stattfände, das heifst, wenn jeder Körper bei jeder Temperatur Indizien einer umkehrbaren Zersetzung gäbe. Diese Hypothese ist aber in formalem Widerspruch mit dem, was wir wissen. Vf. hat ein Knallgasgemisch von Wasserstoff und Sauerstoff während fünfzehn Jahre aufbewahrt, ohne dafs sich die geringste Spur von Wasserdampf gebildet hätte. Umgekehrt hat Vf. Gefäfse geöffnet, die zur Zeit des römischen Kaiserreiches verschlossen worden waren und wässerige Flüssigkeiten enthielten, in denen sich nicht die geringste Spur von Wasserstoff und von Sauerstoff gebildet hatte. Vf. hat gleichfalls fünfzehn Jahre lang Ammoniakgas aufbewahrt, ohne dafs es das geringste Zeichen von Zersetzung darböte; ein Versuch, der um so entscheidender ist, als der Stickstoff und der Wasserstoff, wenn sie einmal frei sind, sich nicht wieder verbinden. Unter diesen verschiedenen Umständen, und besonders wenn eine Zustandsänderung und infolge dessen eine Ausscheidung des Produktes stattfindet, würde die geringste Wirkung einer Zersetzung oder Verbindung sich derart anhäufen müssen, dafs sie nach einer längeren Zeit merklich werden müfsten. Da dies nach den vorstehenden Beobachtungen nicht der Fall gewesen, steht es nach des Vf.s Meinung fest, dafs die Dissociationsspannung dieser Verbindungen unter den Bedingungen und den Fehlergrenzen unserer Versuche streng genommen Null ist.

So ist die Temperaturgrenze, bei welcher diese Körper anfangen sich zu verbinden oder zu zersetzen, unter den gegebenen Bedingungen eine absolute Grenze. Dieser Charakter der Diskontinuität ist eines der Hauptgesetze der Chemie; es existiert auch für das bestimmte Verhältnis ihrer Verbindungen. Dies ist ein Umstand, der nicht vergessen werden darf bei den theoretischen Anwendungen der Thermodynamik auf die chemischen Erscheinungen.

Nachdem dies festgestellt, ist eine hauptsächliche Thatsache, die Vf. durch sehr zahlreiche Versuche erwiesen hat, und die er glaubt, von neuem betonen zu müssen, folgende:

Damit chemische Gleichgewichte entstehen, ist es notwendig, dafs Dissociation stattfinde, und zwar entweder Dissociation der ursprünglichen Verbindungen, die namentlich bei Rotglut und darüber stattfindet, oder Dissociation der sekundären Verbindungen, der Hydrate, sauren Salze, Doppelsalze u. s. w., die vorzugsweise bei den Lösungen eintritt und auch bei den Feuerzersetzungen. Eine grofse Anzahl chemischer Umwandlungen erfolgt nicht mit einem Male, besonders, wenn sie nicht begleitet sind von beträchtlichen Temperaturerhöhungen, sondern sie erfolgen allmählich und unter Bildung einer Reihe

komplizierter Verbindungen, welche in gewissem Grade als Zwischenstufen und successive Stufenleiter dienen.

Nur infolge einer oberflächlichen Konvention und einer bloßen Vereinfachung des Unterrichts besteht man bisher hartnäckig darauf, diese sekundären Verbindungen aus den Berechnungen und Betrachtungen zu entfernen. Die Verwandtschaften, welche sie bilden, sind aber ebenso wirkliche, wie die, welche die ursprünglichen Verbindungen bestimmen; sie haben ihre eigenen Gewichte bei den Erscheinungen, und es ist keineswegs gestattet, die chemischen Reaktionen zu vernachlässigen, welche sie veranlassen. Die Dissociation dieser sekundären Verbindungen ist es nun, welche meistenteils die chemischen Gleichgewichte der Lösungen beherrscht, wie derer, welche unterhalb der Rotglut stattfinden. Diese Bedingung wird in allen Fällen erfüllt. Die Bedingung der Dissociation ist also wesentlich bei der Erzeugung der chemischen Gleichgewichte; aber sie genügt nicht. Es ist auch nötig, daß die dissociierbare Verbindung dem thermischen Maximum entspricht; dies ist z. B. der Fall beim Doppelsulfat des Kalis und dem Fluorhydrat des Fluorürs, bei der Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf die Sulfate und Fluorüre. Sonst würde die Dissociation nur die gesamte Verdrängung leichter machen.

Dies ist nicht alles: es ist, wie Vf. gleichfalls festgestellt hat, ferner nötig, daß die Dissociation einen Zyklus reversibler Wirkungen erzeuge, d. h. einen solchen, daß ihre Produkte sich regenerieren können durch ihre Wirkungen auf das System, indem der Körper dem Wärmemaximum entspricht. Dies wird z. B. realisiert bei der Dissociation des Kaliumdisulfates; da die Schwefelsäure, welche hierbei entsteht, das Disulfat selbst wiedererzeugen kann, indem sie auf das Chlorkalium wirkt, das im System enthalten ist. Dasselbe gilt für das Fluorhydrat des Fluorür, ein Salz, das regenerierbar ist durch die Wirkung der Fluorwasserstoffsäure auf das Chlorkalium. Daher entstehen die Gleichgewichte zwischen Schwefelsäure und Clorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure.

Hingegen erzeugt die Dissociation des hydrierten Natriumacetats in Wasser keinen Körper, der imstande wäre, auf das Chlorkalium zu reagieren; infolge dessen greift sie nicht ein bei den reziproken Wirkungen zwischen der Chlorwasserstoffsäure und dem Natriumacetat. Das saure Natriumacetat allein könnte hier eingreifen, und zwar aus denselben Gründen wie das doppeltschwefelsaure Kalium, obschon in geringerem Grade, wegen seiner mehr vorgeschrittenen Dissociation.

Dies sind Bedingungen, welche nicht immer richtig verstanden worden, und auf welche von neuem zu bestehen dem Vf. wichtig erscheint. Sie sind klar bestimmt. Wenn man ihnen Rechnung trägt, ist es leicht zu erkennen, daß nicht eine einzige wohl definierte Thatsache existiert, oder, genauer gesagt, bisher in der Chemie nicht gefunden worden ist, die nicht in vollkommener Übereinstimmung wäre mit dem Prinzip des Arbeitsmaximums (Ann. Chim. Phys. [6.] **3**. 368—73; Ntf. **18**. 51—53.)

Berthelot, *Über die chemische Neutralität der Salze und über den Gebrauch der Farbstoffe bei der Bestimmung der Säuren.* Die chemische Neutralität der Salze ist bestimmt durch das Äquivalentverhältnis zwischen der Säure und der Base, welche sich verbinden. Bei den Analysen ist es häufig bequem, sie durch einen Farbstoff nachzuweisen, welcher bei Gegenwart von neutralen Salzen und der Säure oder der Base verschiedene Färbungen annimmt. Bis in die letzten Jahre war zu diesem Zweck fast allein Lackmus in Gebrauch. Dieser Farbstoff zeigt besonders die Neutralisation der fixen Alkalien durch starke Säuren an, während die Salze anderer Basen oder anderer Säuren durch Wasser partiell zersetzt werden unter Abscheidung freier Säure und freier Base, welche die vollständige Neutralisation und somit den Farbenwechsel des Lackmus verhindern. Der Vf. hat bereits früher (1873) durch seine thermischen Untersuchungen über die Wechselzersetzung der Salze (Essai sur la Mécanique chimique **2**. 196) gezeigt, daß durch diese Zersetzung die starken Säuren und Basen von den schwachen unterschieden werden können.

Neuerlich sind verschiedene andere Farbstoffe als Indikatoren eingeführt worden. Diese zeigen entweder die Neutralität in den Fällen an, wo Lackmus nicht ausreicht, oder sie lassen die verschiedenen Grade der Neutralität mehrbasischer Säuren erkennen. Auf diese Weise hat Joly vor kurzem zwei Farbstoffe benutzt, von denen der eine die Phosphorsäure als einbasisch, der andere als zweibasisch erkennen läßt. Diese Resultate stehen im Einklang mit dem, was der Vf. in Gemeinschaft mit Luginin (Ann. Chim. Phys. [5.] **9**. 33 und 42) auf thermischem Wege festgestellt hat, wonach das zweite Äquivalent Base in den Phosphaten in anderer Weise gebunden ist, als das erste, während die Verbindung der Phosphorsäure mit einem dritten Äquivalent Base, welches durch dieselben Farbstoffe nicht angezeigt wird, seinerseits eine von den beiden ersten verschiedene Funktion hat. In der vorliegenden Untersuchung will der Vf. diese Versuche verallgemeinern und die thermische Interpretation der Wirkungen geben, welche durch die

neuen Farbstoffe unterschieden werden können. Es genügt zu diesem Zweck, zu beachten, dafs diese neuen Farbstoffe Säuren und Salze sind, und dafs ihre Reaktionen unter den Gesetzen der Statik der Salze stehen.

Gegenseitige Verdrängung der Säuren. Den von dem Vf. früher ausgeführten zahlreichen Versuchen fügt er jetzt noch die folgenden hinzu, welche die Frage in noch vollständigerer Weise lösen. Es handelt sich um die gegenseitige Verdrängung der Phosphorsäure, Chromsäure, Borsäure, Carbolsäure und Cyanwasserstoffsäure:

PO_3H_3 (1 Mol. = 6 l) + $3CrO_4K$ (1 Äq. = 2 l) bei 8° . . . + 3,42 cal
PO_3Na_2H (1 Mol. = 4 l) + Cr_2O_7K (1 Äq. = 4 l) bei 8° . . . — 0,28 cal.

Die erste Zahl entspricht nahezu der Umwandlung des Systems in einbasisches Phosphat, Dichromat und neutrales Chromat:

$$PO_3KH_2 + Cr_2O_7K + CrO_4K + HO,$$

welches nach den bekannten Thatsachen:

$$+ (14{,}7 + 13{,}4 + 12{,}4 = 40{,}5) - (3 \times 12{,}4 = 37{,}2) = +3{,}2 \text{ cal}$$

entwickeln mufs. Die zweite Zahl entspricht nahezu der Bildung von einbasischem Phosphat und neutralem Chromat $PO_3NaH_2 + 2CrO_4K$, welches in gelöstem Zustand:

$$(+ 14{,}7 + 2 \times 12{,}4 = +39{,}5) - (+26{,}3 + 13{,}4 = 39{,}9) = -0{,}2 \text{ cal}$$

absorbieren mufs.

Mit anderen Worten, die Chromsäure entzieht dem zweibasischen Natronsulfat sein zweites Äquivalent Base fast vollständig, genau so wie die Schwefelsäure, die Salzsäure und die Salpetersäure (Ann. Chim. Phys. [5.] **9**. 40). Diese fast vollständige Neutralisation der Chromsäure durch zweibasisches Phosphat wird durch die Farbe der Lösung angezeigt, welche sich nicht von der einer neutralen Lösung unterscheidet.

Diese Reaktionen erklären sich aus der Bildungswärme der festen Salze, aus gelöster Säure und gelöster Base in Übereinstimmung mit der approximativen Vergleichung, welche der Vf. oft angestellt hat, indem er dabei die beständigen Hydrate berücksichtigte. Denn die Bildung von zweibasischem Phosphat, berechnet aus einbasischem Salz und Natron entwickelt ungefähr: +5 cal, ein Wert, der nahezu für die Kalisalze gilt. Fügt man ihn der Bildungswärme des Dichromates (+21,9 cal) zu, so wird dadurch noch nicht die Bildungswärme von 2 Äq. neutralem Chromat (+ 30,4 cal) kompensiert, was für die Salzsäure, Essigsäure und selbst Kohlensäure der Fall ist, deren Salze gröfsere Bildungswärmen haben.

Hieraus ergiebt sich eine für die Theorie der Farbstoffreaktionen interessante Konsequenz, denn das Kaliumdichromat besitzt eine hinreichend intensiv rote Färbung, um als Farbstoff benutzt werden zu können und selbst in geringer Menge zugesetzt, die Grenze der Neutralisation erkennen zu lassen. Die gelbe Farbe, welche dem neutralen Salz entspricht, kann leicht von der roten des Dichromats unterschieden werden. Der Vf. hat auf diese Weise alkalimetrische Bestimmungen mit titrierten Lösungen von Schwefelsäure, Salzsäure, Mono- und Trichloressigsäure, Weinsäure, Citronensäure etc. gemacht und die Grenze der Neutralität in allen Fällen scharf bestimmen können. Dagegen haben die eigentlichen Alkohole, z. B. das Glycerin und der Mannit keine Neigung gezeigt, die Alkalien zu neutralisieren, ebensowenig das Phenol. Der erste Tropfen Alkali brachte zwar eine deutliche Dunkelrotfärbung hervor, aber diese rührte von einer zufälligen Oxydation her und verschwand nach einer halben Minute, indem die Farbe der Flüssigkeit wieder in hellgelb überging. Diese letzten Thatsachen erklären sich aus den kalorimetrischen Messungen:

$C_{12}H_6O_2$ (1 Äq. = 5 l) + CrO_4K (1 Äq. = 2 l) bei 8° . . . —0,01 cal
$C_{12}H_6O_2$ (1 Äq. = 5 l) + KO (1 Aq. = 2 l) bei 8° . . . . +7,90 cal
Zugesetzt Cr_2O_7K (1 Äq. = 4 l) . . . . . +3,61 cal.

Die Summe 11,51 ist nahezu ebenso grofs wie die durch Sättigung des Dichromats durch Kali entwickelte Wärme (11,4). Mit anderen Worten, das Phenol wirkt nicht auf neutrales Chromat, da das Phenat durch Dichromat vollständig zersetzt wird. Diese Reaktionen erklären sich wie die der Phosphate, wenn man beachtet, dafs die Bildung des festen Kaliumphenats nur + 6,5 cal entwickelt, welche Menge nicht ausreicht, um die Differenz +30,4 cal —21,9 cal zwischen dem neutralen Chromat und dem Dichromat zu kompensieren.

Ebenso ist es mit der Cyanwasserstoffsäure:

CyH (1 Äq. = 2 l) + CrO_4K (1 Äq. = 2 l) bei 9,4° . . . —0,17 cal
CyK (1 Äq. = 4 l) + Cr_2O_7K (1 Äq. = 4 l) . . . . . +8,66 cal

Die erste Zahl unterscheidet sich nicht viel von der Verdünnung. Die zweite entspricht einer vollständigen oder fast vollständigen Verdrängung (11,4 —2,9 = 8,5). Auch hier vermag die Bildungswärme des festen Cyanids (+6,0) die Differenz der beiden Chromate nicht zu kompensieren.

Die Phosphorsäure giebt noch bemerkenswertere Resultate, sie verändert die Farbe einer Spur Dichromat, sobald man zu ihrer Normallösung (71 g PO_5 = 6 l) 67 Teilstriche titrierter Natronlösung hinzusetzt, das ist genau ein Drittel derjenigen Menge, welche zur Sättigung von 1 Äq. (49 g SO_4H = 2 l) Schwefelsäure nötig ist. Das als Farbstoff benutzte Kaliumdichromat charakterisiert also die Phosphorsäure als eine einbasische Säure, geradeso wie das von JOLY benutzte Helianthin A, und diese Eigenschaft steht in direkter Beziehung zu den thermischen Bestimmungen. Wahrscheinlich läfst sich das Verhalten des Helianthins A ebenso erklären, wie das des Kaliumdichromates, nämlich dadurch, dafs es sich in beiden Fällen um eine starke, mit Farbvermögen begabte Säure (Säure oder saures Salz) handelt, welche die Phosphate fast ganz zersetzt, sobald sie das Verhältnis der Monobasizität übersteigen.

Diese Analogien können noch weiter verfolgt werden, denn die thermischen Untersuchungen (Ann. Chim. Phys. [5.] **9**. 41) zeigen, dafs die Phosphorsäure und die Essigsäure sich in das zweite mit der Phosphorsäure verbundene Äquivalent Natron teilen. Nun beginnt Essigsäure, welche mit Dichromat gefärbt ist, die Farbe zu wechseln, sobald 180 Teilstriche Natron zugesetzt sind, während die vollständige Neutralität erst durch 200 Teilstriche erreicht wird. Mit Helianthin A ist der Farbenwechsel ebenfalls progressiv, namentlich von 150 Teilstrichen an und läfst sich nicht scharf erkennen. Die Borsäure, durch Dichromat gefärbt, giebt ebenfalls keine scharfe Grenze, indem der Farbenwechsel schon bei 30 Teilstrichen beginnt. Dies erklärt sich durch folgende thermische Daten:

B_2O_6 (1 Mol. = 4 l) + $2CrO_4K$ (1 Äq. = 2 l) bei 8,5° . . . +1,00 cal
B_2O_7Na (1 Äq. = 4 l) + Cr_2O_7K (1 Äq. = 4 l) . . . −0,65 cal } N—N′ = +1,65
direkt . . . . . 13,6—11,8 = +1,8.

Diese Zahlen deuten auf eine Teilung hin, welche sich durch den allmählichen Farbenwechsel des Kaliumdichromates ankündigt und welche zum Teil von der Stabilität der Boraxhydrate herrühren mag.

Das Helianthin A verhält sich beinahe wie das Kaliumdichromat. Mit starken Säuren, z. B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Trichloressigsäure und selbst mit Kaliumdichromat erleidet es einen scharf zu erkennenden Farbenwechsel, genau wenn die theoretische Menge der Base zugesetzt ist; mit Phosphorsäure tritt der Farbenwechsel schon bei einem Drittel, mit phosphoriger Säure bei der Hälfte ein, d. h. es charakterisiert diese Säuren als einbasische. Bei Essigsäure und Citronensäure finden allmähliche Farbenübergänge statt, Borsäure, Cyanwasserstoffsäure, sowie die Alkohole Glycerin, Mannit, Phenol und Resorcin geben auf Zusatz des ersten Tropfens Natron einen Farbenwechsel, was die Annahme irgend welcher Teilung der Base zwischen jenen Körpern und dem Farbstoffe ausschliefst. Die thermischen Erklärungen scheinen durch das über das Dichromat Ausgeführte gegeben zu sein.

Der Vf. hat diese Untersuchungen noch nicht auf schwache Säuren, z. B. Phenol und Cyanwasserstoffsäure gegenüber der Phosphorsäure ausgedehnt:

$C_{12}H_6O_2$ (1 Äq. = 5 l) + PO_3Na_3 (1 Mol. = 12 l) bei 9° . . . +0,60
$2C_{12}H_6O_2$ (1 Äq. = 5 l) + PO_3Na_2H (1 Äq. = 4 l) bei 9° . . . −1,20.

Nach dem ersten Versuche nimmt das Phenol das dritte Äquivalent Base des dreibasischen Phosphates, da diese Reaktion nach den direkten Messungen bei derselben Temperatur +7,9—7,3 = 0,6 cal entwickeln mufs. Nach dem zweiten Versuche teilt das Phenol die Base des zweibasischen Phosphates und nimmt davon ungefähr den dritten Teil unter den obigen Bedingungen (11,6—7,9 = 3,7). Nach einem dritten Versuche endlich wirkt das Kaliumphenat nicht merklich auf zweibasisches Natriumphosphat, was mit dem ersten Versuch im Einklang steht und sich überdies auch dadurch erklärt, dafs die Bildungswärme des festen dreibasischen Natriumphosphats aus dem gelösten zweibasischen Salz nahezu gleich Null ist, ebenso wie die der gewöhnlichen Alkoholate und deshalb durch die des Phenats (+6,5) vollständig überschritten wird. Letztere übertrifft selbst die des zweibasischen Phosphates aus einbasischem Salz (+4,6) etwas.

Es folgt hieraus, dafs das Kaliumphenat, wenn es ein Farbstoff wäre, ebenfalls zur Bestimmung der Sättigungsgrenze, welche der Bildung des zweibasischen Natriumphosphates entspricht, dienen könnte, d. h. dafs es die Phosphorsäure als zweibasisch, dagegen die Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Weinsäure etc., das Kaliumdichromat und das Phenol selbst als einbasisch charakterisieren würde.

Dieses verschiedene Verhalten entspricht dem des Helianthins B, welches gleichfalls

einerseits die Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Borsäure, sowie das Kaliumdichromat als einbasisch, die Phosphorsäure und phosphorige Säure dagegen als zweibasisch angiebt. Die wahren Alkohole, wie das Glycerin und der Mannit, wirken auf die Reaktion des Natrons nicht ein, dagegen verhalten sich das Phenol, das Resorcin und die Cyanwasserstoffsäure gegenüber diesem Farbstoffe als einbasische Säuren, doch tritt der Farbenwechsel besonders gegen das Ende nur allmählich ein. Dieses Verhalten erinnert an das des Kaliumphenates, welches, wie sich aus den folgenden Messungen ergiebt, sein Alkali mit der Cyanwasserstoffsäure teilt:

$$\begin{array}{ll} \{C_{12}H_5KO_2\ (\frac{1}{2}\text{ Äq.} = 7\text{ l}) + CyH\ (\frac{1}{2}\text{ Äq.} = 2\text{ l})\text{ bei } 9{,}5^0 \ . \ . & -3{,}22\text{ cal} \\ \{C_{12}H_6O_2\ (1\text{ Äq.} = 5\text{ l}) + CyK\ (1\text{ Äq.} = 4\text{ l})\text{ bei } 9{,}2^0 \ . \ . \ . & +1{,}82\text{ cal.} \end{array}$$

N—N′ = 5,04, oder nach den direkten Messungen: 7,9—2,9 = 5,0.

Die Bildungswärme des festen Phenats und Cyanids, wie oben berechnet, ist fast die gleiche (6,5 und 6,0), woraus sich die Teilung erklärt.

Das Phenolphtaleïn, ein in seiner Lösung farbloses Reagens, verhält sich fast ebenso, wie das Helianthin B, nur nicht gegen Phenol und Borsäure: es titriert glatt die Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure und giebt die Phosphorsäure als zweibasisch an. Durch Glycerin, Mannit und Phenol wird es nicht verändert, giebt aber mit Borsäure und Cyanwasserstoffsäure einen allmählichen Farbenübergang. (C. r. **100.** 207—13. [26.*] Januar.)

J. A. Groshans, *Über einige Berührungspunkte zwischen dem periodischen Gesetze von Mendelejeff und dem Gesetze der Dichten.* (Recueil des Trav. Chim. des Pay-Bas **3.** 310—30.)

William Ramsay und **Sydney Young,** *Über eine neue Methode der Bestimmung des Dampfdruckes von festen Körpern und Flüssigkeiten, und der Dampfdruck der Essigsäure.* (Journ. Chem. Soc. **47.** 42—46. Jan.; C.-Bl. 1885. 49.)

Sp. U. Pickering, *Über die Lösungswärme der Sulfate von Kalium und Lithium.* (Journ. Chem. Soc. **47.** 98—100. Jan.; C.-Bl. 1885. 51.)

4. Organische Chemie.

Hugo de Vries, *Über die Zersetzung organischer Säuren unter dem Einflusse des Sonnenlichtes.* Der Vf. hat Lösungen von Oxalsäure, Äpfelsäure, Citronensäure und Weinsäure längere Zeit bei Luftzutritt dem Sonnenlichte ausgesetzt und beobachtet, dafs dadurch eine langsame Zersetzung der Säure bewirkt wird. Verhütet man den Zutritt der Luft, so findet keine Zersetzung statt. Die Zersetzung besteht also in einer Oxydation, was auch durch das Auftreten einer äquivalenten Menge Kohlensäure nachgewiesen wurde. Übrigens wirkt nur das blaue und nicht das rote Licht oxydierend. Die neutralen Salze der genannten Säuren werden, wenn ihre Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, schwach alkalisch. Der Vf. stellt die Hypothese auf, dafs die Moleküle der Salze selbst nicht empfindlich gegen das Licht sind, sondern dafs nur die kleine Menge Säure zersetzt wird, welche durch Dissociation in der sehr verdünnten Lösung frei geworden ist.

Der Vf. knüpft hieran einige Mitteilungen über die Reduktion der Ferrisalze durch organische Säuren unter dem Einflusse des Lichtes. Die Rolle des Eisens besteht in diesem Falle darin, kontinuierlich Sauerstoff auf die organische Substanz, welche oxydiert wird, zu übertragen. Man sperrt die Lösungen von Oxalsäure mit Eisenchlorid, resp. frisch gefälltem Ferrihydrat, in geschlossenen Röhren über Quecksilber ab. Die auf diese Weise erhaltenen gelben Lösungen wurden dann ins Licht gesetzt, fast augenblicklich trat eine lebhafte Gasentwicklung ein, welche so lange dauerte, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt war. Das Ferrosalz hatte sich dann niedergeschlagen.

Weiter wurden Lösungen von Citronensäure, Äpfelsäure und Weinsäure mit Ferrihydrat versetzt, bis sie eine braune Farbe angenommen hatten, und dann dem Sonnenlichte ausgesetzt; sie entfärbten sich in ½ bis 2 Stunden, wobei sich kein Niederschlag bildete, da die Ferrosalze gelöst blieben. Die Ferrisalze waren total zersetzt, denn Gerbsäure brachte in den Lösungen keinen Niederschlag mehr hervor. In der Dunkelheit absorbierten sie den Sauerstoff der Luft und färbten sich von neuem. Es genügen Spuren von Ferrisalzen, um in kurzer Zeit grofse Mengen organischer Säuren zu oxydieren. Die einzige Bedingung ist, dafs die Luft freien Zutritt hat.

Der Vf. spricht die Idee aus, dafs die Eigenschaft des Eisens, unter dem Einflusse des Lichtes den Sauerstoff auf organische Verbindungen zu übertragen, vielleicht eine Rolle bei denjenigen Prozessen im Pflanzen- und Tierkörper spielen könnte, bei denen beträchtliche Mengen von Sauerstoff transportiert werden, wie z. B. im Blute und im

Chlorophyll. Das Verhalten hat augenscheinlich einige Ähnlichkeit mit der Respiration. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas. **3**. 365—68.)

Khan Bahadur Bomanji Sorabji, *Über einige neue Paraffine.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 37—42. Jan.; C.-Bl. 1885. 51.)

N. Kononowitz, *Über Isopropylallyldimethylcarbinol und den Methyläther desselben.* Das bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols (DIEFF **33**. 483) sich bildende Nebenprodukt, Isopropylallyldimethylcarbinol, hat nach PUTOCHIN (Ber. Chem. Ges. **16**. 2285) die Konstitution:

$$(CH_3)_2 + COH—CH_2—CH=CH—CH(CH_3)_2.$$

Zur endgültigen Feststellung dieser Frage hat der Vf. auf Veranlassung von A. SAYTZEFF eine neue Untersuchung dieses Produktes unternommen. Zum Nachweise von dessen alkoholischer Natur wurde zuerst die Darstellung des Essigäthers versucht, doch mit negativem Erfolge. Der Vf. stellte deshalb den Methyläther dar, indem er die Natriumverbindung des Carbinols mit Jodmethyl behandelte. Der so entstehende Methyläther, $C_9H_{17}OCH_3$, ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruche, spez. Gewicht 0,8039 bei 21,6°, bezogen auf Wasser von 20°. Die Bestimmung des Brechungsvermögens ergab Resultate, welche nach der BRÜHL'schen Regel eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome annehmen lassen. Mit Brom erhält man ein Bromid von der Formel $C_9H_{17}Br_2OCH_3$. Auch hieraus ergiebt sich, dafs eine doppelte Bindung angenommen werden mufs. Zur Ermittelung der Konstitution wurde der Methyläther mit einem Chromsäuregemische oxydiert, wobei sich Isobuttersäure und Essigsäure bildeten. Mit Kaliumpermanganat erhielt man aufserdem noch zwei nichtflüchtige Säuren, von denen die eine Oxalsäure und die andere eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_3$ ist. Auf Grund dieser Resultate kann man dem Äther die Konstitutionsformel:

$$(CH_3)_2.COCH_3—CH_2—CH=CH—CH(CH_3)_2$$

geben. Nach der allgemeinen Regel, wonach bei der Oxydation der ungesättigten Alkohole der Reihe $C_nH_{2n-1}OH$ die Zerlegung derselben an der Stelle der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome vor sich geht, mufs man in der That erwarten, dafs ein Äther von dieser Formel Isobuttersäure und eine Säure $C_6H_{12}O_3$ liefert. Letztere mufs als Methoxylvaleriansäure aufgefafst werden. (Journ. prakt. Chem. **30**. 399—410. Ende Januar. Kasan, SAYTZEFF'S Lab.)

G. Bouchardat, *Über den Glykol; Erstarrung und Darstellung.* Der zu den Versuchen benutzte Glykol war durch Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Äthylenbromid nach dem Verfahren von ZELLER und HÜFNER dargestellt worden. Aufser anderen Vorteilen bietet diese Methode noch den, dafs man ein sehr reines Produkt erhält, das bei 197,5° siedet. Kühlt man diesen Glykol allmählich ab, indem man ihn in Methylchlorid taucht, durch welches man einen raschen Luftstrom bläst, so erstarrt er zwischen —13° und —25°. In diesem Moment steigt das Thermometer, und wenn die äufsere Abkühlung nicht allzustark ist, so zeigt das Thermometer eine konstante Erstarrungstemperatur von —11,5°. Der Glykol besitzt in hohem Grade die Eigenschaft der Überschmelzung. Man kann ihn in ein Kältegemisch von —20° bringen und mehr als sechs Stunden ruhig darin lassen, ohne dafs er krystallisiert. Zieht man aber das Gefäfs aus der Kältemischung und bringt ein kleines Bruchstück eines mittels Methylchlorid gebildeten Krystalls hinein, so bilden sich augenblicklick grofse Krystalle mit glänzenden Flächen, welche zu Boden sinken. Sie scheinen dem klinorhombischen System anzugehören. Die Gegenwart von etwas Wasser erniedrigt den Erstarrungspunkt. Gemenge von einem Äq. Glykol mit 1, 2, 4, 6 Äq. Wasser erstarren selbst bei —55° nicht mehr. Ebensowenig erstarren die Anteile des Destillates, welches über 198° übergeht und mit Diäthylenalkohol gemischt ist, bei obiger Temperatur.

Das einzige Unbequeme der obigen Darstellungsmethode des Glykols besteht darin, dafs ungefähr ein Viertel des Äthylenbromids sich in Bromäthylen umwandelt. Der Vf. hat dies dadurch vermieden, dafs er statt Kaliumcarbonat Calciumcarbonat oder calcinierte Magnesia anwandte; die Reaktion ist aber dann so langsam, dafs die Methode doch nicht zu empfehlen ist. (Cr. r. **100**. 452—53. [16.*] Februar.)

G. Bouchardat, *Über den Einfachsalzsäureglykol.* Zur Darstellung desselben ist es vorteilhaft, etwas wasserhaltigen Glykol anzuwenden, da der wasserfreie bei 0° weniger als ein Äq. Salzsäure auflöst. Nachdem man das Gemenge in geschlossenen Röhren erhitzt hat und destilliert, so geht zuerst etwas Salzsäure und Äthylenchlorid über. Die Menge dieser Produkte ist um so gröfser, je wasserhaltiger der Glykol war; dann bleibt das Thermometer bei 106° stehen, während etwa die Hälfte der Produkte übergeht. Dann steigt das Thermometer rasch bis 128°, d. h. zum Siedepunkt des Einfachsalzsäureglykols,

wobei ein Viertel übergeht. Der Rückstand giebt, mit Salzsäure aufgenommen, noch weitere Mengen des Präparates.

Die bei 106° übergehende Fraktion bildet nach vielen Rektifikationen ein Gemenge aus konstanten Mengen Wasser, Salzsäure und Einfachsalzsäureglykol, und zwar 49,7 Salzsäureglykol, 10,6 Säure und 39,7 Wasser, was ungefähr der Zusammensetzung $2C_4H_5ClO_2 + HCl + 8H_2O_2$ entspricht. Man kann daraus den Salzsäureglykol gewinnen, wenn man das Gemenge genau mit Kali neutralisiert und destilliert.

Die Dichte des Gemenges ist 1,1926 bei 0°, die des Salzsäureglykols 1,2233; beide erstarren bei —55° noch nicht, dagegen wird ein Gemenge von einem Äq. Salzsäureglykol und $4H_2O_2$ bei —11° bis —17° fest. Gemenge in anderen Verhältnissen erstarren nur teilweise. Brom ist in der Kälte ohne Einwirkung auf den Salzsäureglykol, sowie auf das obige Gemenge. Bei Siedetemperatur aber findet ein langsamer Angriff statt, wobei sich Salzsäure und Bromwasserstoffsäure entwickeln. Die Hauptprodukte sind einerseits Dibromessigsäure, Siedepunkt 135°, Schmelzpunkt 43—48° und andererseits Äthylenbromid. Außerdem bilden sich noch kleine Mengen von Bromal, welches der Vf. in ein krystallisiertes Hydrat, in Kohlenstofftetrabromin und Bromoform umgewandelt hat. (C. r. **100**. 453—54. [16.*] Febr.)

Edward Divers, *Über die Konstitution der Fulminate.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 77—80. Januar; C.-Bl. 1884. 58.)

Edward Divers und **Michitada Kawakita**, *Über die Zersetzung des Knallsilbers durch Salzsäure.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 69—77. Januar; C.-Bl. 1885.)

R. H. Chittenden und **Herbert E. Smith**, *Über Palmitinsäure und die Palmitine.* Um reine Palmitinsäure darzustellen, eignet sich am besten Myrica cerifera, Myricawachs, welches nach MOORE ca. $^1/_5$ Palmitin und $^4/_5$ Palmitinsäure neben geringen Mengen von Laurin und Laurinsäure enthält. Man verseift das Wachs mit Natronlauge, zersetzt die Seife mit Schwefelsäure, löst nach dem Auswaschen der abgeschiedenen Fettsäuren diese in 90 prozentigem Alkohol, entfärbt mit Tierkohle und läßt die Palmitinsäure auskrystallisieren (die Laurinsäure ist in kaltem Alkohol leicht löslich).

Die zur quantitativen Bestimmung vorgeschlagenen Methoden der Überführung in das Barium-, Calcium- oder Bleisalz können Vff. nicht empfehlen; am besten ist es, zur Bestimmung der Palmitinsäure das betreffende Glycerid in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Natronlauge zu verseifen, den Alkohol zu verjagen, einzudampfen, den Rückstand in Wasser zu lösen und die Seife mit Salzsäure zu versetzen. Nach 24 Stunden filtriert man die Fettsäuren ab, wäscht sie aus, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr zeigt, löst sie in Alkohol in einer tarierten Flasche und wägt sie nach dem Verjagen des Lösungsmittel.

Die Bildung der drei Palmitine nach der Angabe von BERTHELOT aus den molekularen Mengen von Palmitinsäure und Glycerin gelang den Vff. nicht; es bildeten sich stets Gemenge des Mono-, Di- und Tripalmitins. Man kann aber die Mischung mittels Alkohol trennen. 100 Tle. des letzteren lösen bei 21° 0,0053—0,043 Tle. Tripalmitin, bei 20° 0,2097, bei 27° 0,5040 Tle. Dipalmitin und bei 21° 4,1351, bei 22,5° 5,3060 Tle. Monopalmitin. Letzteres schmilzt bei 63° und erstarrt bei 62,25°—62,75°; Dipalmitin schmilzt bei 61° und erstarrt bei 57° (zwei Präparate schmolzen bei 49° und erstarrten bei 47° und 48°). Während diese Palmitine gut krystallisieren, bildet das Tripalmitin keine wohlausgebildeten Krystalle; es schmilzt bei 62°, 63° auch 64° und erstarrt bei 45,5°, 45° und 47°. Der Schmelzpunkt ist abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzen und verschiedenen anderen Bedingungen. (Amer. Chem. Journ. **6**. 217—33. SHEFFIELD's Laboratorium vom „Yale College".)

L. M. Norton und **C. O. Prescot**, *Kontinuierliche Ätherbildung.* Die kontinuierliche Bildung des Äthyläthers aus Alkohol und Schwefelsäure beginnt bei viel niedrigerer Temperatur, als man bis jetzt anzunehmen pflegte. Dieselbe wächst, was Schnelligkeit und Vollständigkeit anbetrifft, bis 145°, und fängt an über 150° abzunehmen, bleibt dann bis 160° ziemlich gleich. Oberhalb dieser Temperatur entwickeln sich schweflige Säure und zahlreiche gasförmige Produkte. — Die Darstellung des Propyläthers geht bei 135° gut von statten bei Anwendung von 15 g Propylalkohol auf 20 g Schwefelsäure. Der Siedepunkt des Äthers liegt bei 82—84°. — Der Isobutylalkohol lieferte mit Schwefelsäure bei 120° und 135° schweflige Säure und teerige Rückstände. — Der Isoamylalkohol wird schon unter 100° zersetzt. — Methyläthyläther, sowie Methylpropyläther können mit Vorteil aus den betreffenden Alkoholgemischen und konzentrierter Schwefelsäure erhalten werden, dagegen versagte der Ätherprozeß bei den Gemengen von Äthyl- und Isobutylalkohol einerseits, bei Methyl- und Isoamylalkohol andererseits. Es scheint sonach eine

kontinuierliche Ätherifikation nur bei Alkoholen stattzufinden, welche höchstens drei Atome Kohlenstoff enthalten. (Amer. Chem. Journ. **6**. 241—46. Boston.)

Michael Lopatkin, *Über die Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Epichlorhydrin.* Hierbei entsteht ein *Chloralkohol*, $C_6H_{11}ClO$, welcher eine leicht bewegliche Flüssigkeit von scharfem Geruch und gelblicher Farbe darstellt; spez. Gewicht 1,03213 bei 20°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Die optischen Untersuchungen über das Brechungsvermögen führten nach der BRÜHL'schen Regel zu dem Resultate, dafs eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome anzunehmen ist. Das gleiche Resultat wurde durch Darstellung des Bromids $C_6H_{11}ClOBr_2$ erlangt.

Der Chloralkohol giebt einen Chloressigäther $C_6H_{10}(C_2H_3O)ClO$ und liefert bei der Oxydation eine Chloroxyvaleriansäure $C_5H_9ClO_3$, deren genaue Untersuchung sich der Vf. vorbehält. (Journ. pr. Chem. **30**. 389—99. Jan., Kasan, SAYTZEFF's Laborat.)

Leonard Dobbin und **Orme Masson**, *Über die Einwirkung der Halogene auf die Salze des Trimethylsulfins.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 56—69. Januar; C.-Bl. 1885. 182.)

J. Moritz, *Versuche über den Einfluss verschiedener Faktoren auf die Inversion des Rohrzuckers.* 1) Einfluss des Alkoholgehaltes auf die Inversion des Rohrzuckers in wässerigen Lösungen. 2) Einfluss der Temperatur. 3) Einfluss verschiedener Weinsäuregehalte in der Wärme. 4) Einfluss verschiedener Weinsäuregehalte und verschiedener Temperatur. 5) Einwirkung des Erwärmens auf die Inversion des Rohrzuckers in Schaumweinen, sowie auf den Geschmack der letzteren. 6) Einfluss der Wärme auf die Inversion des Rohrzuckers im sog. Liqueur der Schaumweine. 7) Bestimmung des Invertzuckergehaltes in einem zwei Jahre alten Schaumweine. (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zuck.-Ind. **22**. 145—56. Febr. Geisenheim.)

Alb. Levallois, *Über das Rotationsvermögen der Celluloselösungen in Schweizer'scher Flüssigkeit.* Bemerkung gegen BÉCHAMP (S. 53). (C. r. **100**. 456—58. [16.*] Febr.)

E. Mulder, *Über die Eigenschaften der normalen Cyansäure und ihrer Derivate. 5. Teil.* (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas. **3**. 287—309.)

C. Riess und **E. v. Meyer**, *Über Kyanmethäthin.* Die Entstehung des Kyanäthins aus 3 Mol. Cyanäthyl, sowie die des Kyanmethins aus 3 Mol. Cyanmethyl mittels Natriums legten die Frage nahe, wie sich ein Gemisch beider Nitrile gegen das Alkalimetall verhalten werde.

Zur Beantwortung dieser Frage wurde ein Gemenge von 2 Mol. Cyanäthyl und 1 Mol. Cyanmethyl der Einwirkung des Natriums unterworfen. Auf 10 Thle. eines solchen Gemisches wurde 1 Thl. Natrium angewandt und sonst in gleicher Weise, wie bei Darstellung des Kyanäthins (**80**, 676) verfahren. Nachdem das Natrium unter lebhafter Gasentwicklung aufgelöst war, konnte man den Überschufs der Nitrile durch Abdestillieren vom festen Rückstande entfernen, welcher, mit wenig Wasser digeriert und dann von der stark alkalischen Mutterlauge abgesaugt, der fraktionierten Krystallisation unterworfen wurde.

Zu diesem Zwecke löste man denselben in möglichst wenig kochendem Alkohol, sammelte die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle und wiederholte diese Operation mit der etwa zur Hälfte eingedampften Mutterlauge, welche nach dem Abfiltrieren der daraus abgesetzten Krystallisation wiederum konzentriert wurde u. s. f. Vier auf solche Weise gewonnene Fraktionen wurden einzeln in heifsem Benzol gelöst, woraus sich die Basen in Blättchen abschieden. Die zuerst erhaltenen Krystalle vom Schmelzpunkt 185° bestanden gröfstenteils aus Kyanäthin. Auch die zweite und die dritte Krystallisation, welche bei 176°, resp. 175° schmolzen, enthielten noch Kyanäthin, wenn auch in geringer Menge, beigemischt. Erst die vierte Fraktion, die Hauptmenge, welche sich durch Reinheit ihrer Krystallform vor den übrigen drei Fraktionen auszeichnete, war die gesuchte Base von der Zusammensetzung: $C_8H_{13}N_3$. Ihr Schmelzpunkt: 165—166° wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol nicht verändert. Dafs sie die obige Zusammensetzung hat, dafür dienen ihre Analysen, sowie die verschiedener Metallsalzverbindungen und eines Bromderivates derselben als Beweis.

Das Kyanmethäthin, dessen Name mit Rücksicht auf seine Beziehung zu Kyanmethin und zu Kyanäthin gewählt wurde, bildet, aus Benzol krystallisiert, glänzende, gut ausgebildete, rhombische Blättchen, welche weit unter ihrer Schmelztemperatur (165,0°), schon unter 100° sublimieren. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol, weniger in Benzol, sowie in Äther und krystallisiert daraus ähnlich, wie das Kyanäthin. 1 Thl. der Base bedarf ca. 37 Thle. Wasser (von 20°) zur Lösung[1], welche sehr stark alkalisch reagiert und beim Sieden alkalische Dämpfe ausgiebt.

[1] 1 Thl. Kyanmethin braucht nur 0,61 Thle. Wasser, Kyanäthin dagegen 1370 Thle. Wasser von 18°.

Wie seine Zusammensetzung lehrt, ist das Kyanmethäthin durch Vereinigung von 2 Mol. Cyanäthyl und 1 Mol. Cyanmethyl entstanden:

$$2C_2H_5CN + CH_3CN = C_8H_{13}N_3.$$

Mit den Lösungen einiger Metallsalze bildet das Kyanmethäthin krystallisierende Doppelverbindungen: Das in heifsem Wasser leicht lösliche Goldchlorid-Doppelsalz: $C_8H_{13}N_3.HCl.AuCl_3$ krystallisiert aus der salzsauren Lösung der Base nach Zusatz von Goldchlorid in schönen gelben rectangulären Blättchen. Das salzsaure Kyanmethäthinplatinchlorid: $(C_8H_{13}N_3.HCl)_2.PtCl_4$ wird aus seiner stark eingeengten wässerigen Lösung in Nadelaggregaten erhalten. Die Verbindung des Kyanmethäthins mit salpetersaurem Silber: $(C_8H_{13}N_3)_2.AgNO_3$ fällt aus der schwach salpetersauren, mit Silbersolution versetzten Lösung der Base durch Neutralisieren mit Ammoniak zuerst flockig nieder, wird aber nach längerem Stehen krystallinisch. Dieselbe ist ziemlich leicht in heifsem verdünnten Alkohol löslich, aus welchem sie sich beim Erkalten in kleinen Krystallen absetzt.

Die Zusammensetzung dieser letzteren Verbindungen entspricht der, welche für die analogen Doppelsalze des Kyanmethins und Kyanäthins festgestellt ist.

Auch in seinem sonstigen chemischen Verhalten ähnelt das Kyanmethäthin den letzteren Basen. Die Einwirkung von Brom auf dasselbe geht leichter von statten, als die auf Kyanäthin unter gleichen Bedingungen. Wird die bromwasserstoffsaure, mit der nötigen Menge Brom versetzte Lösung der Base kurze Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, so bildet sich vorübergehend ein öliges Produkt, mutmafslich ein Polybromid, welches bald verschwindet; aus der farblos gewordenen Lösung fällen Ammoniak oder Natronlauge das *Monobromkyanmethäthin:* $C_8H_{12}BrN_3$ in kleinen weifsen Prismen aus. Dasselbe wird von heifsem Wasser, dem es alkalische Reaktion erteilt, sowie von Alkohol, Äther und Benzol reichlich aufgenommen. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet es sich in rhombischen Krystallen ab, welche bei 155° unter Zersetzung schmelzen. Diese Verbindung hat den eigentümlichen, namentlich in der Wärme stark hervortretenden Geruch mit den entsprechenden Bromderivaten des Kyanmethins und Kyanäthins gemein.

Kyanmethäthin wird durch mehrstündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure (auf 180°) unter Abspaltung von Ammoniak und Aufnahme der Elemente von Wasser in eine Oxyverbindung umgewandelt, welche zwar noch nicht näher untersucht worden, zweifellos aber gemäfs folgender Gleichung entstanden ist:

$$C_8H_{13}N_3 + H_2O + HCl = C_8H_{11}N_2(OH) + H_4NCl.$$

Die neue, in Wasser leicht lösliche Verbindung krystallisiert daraus, sowie aus Alkohol und Äther in Nadelaggregaten und schmilzt bei 150°. Aus ihrer genügend konzentrierten alkalischen Lösung wird sie durch Übersättigen mit Kohlensäure ausgefällt. Ihre wässerige Lösung liefert mit Silbersalpeter unter Zufügen einiger Tropfen Ammoniak eine weifse amorphe Fällung (von der mutmafslichen Zusammensetzung: $C_8H_{11}N_2OAg$): Alles Eigenschaften, welche die aus Kyanäthin, resp. Kyanmethin hervorgehenden „Oxybasen" ebenfalls aufweisen.

Von Interesse wird es sein, zu versuchen, ob das Kyanmethäthin ähnlich wie Kyanäthin durch geeignetes Behandeln mit Brom in eine der Bernsteinsäure homologe Säure verwandelt werden kann, und ob diese Dimethylbernsteinsäure oder Methylbernsteinsäure ist. (Journ. pr. Chem. **31**. 112—16. Ende Febr. [Dez. 1884.] Leipzig.)

Martinon. *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Phenole.* Wenn man auf eine gemischte wässerige Lösung von Phenol und Ferro-, oder Ferrisalz Wasserstoffsuperoxyd einwirken läfst, so tritt selbst bei starker Verdünnung des letzteren lebhafte Reaktion ein, wodurch eine bedeutende Temperaturerhöhung bewirkt wird; zu gleicher Zeit trübt sich die Flüssigkeit und färbt sich dunkelbraun. Damit die Reaktion in der Kälte beginne, mufs man die Lösung des Wasserstoffsuperoxydes etwas ansäuern. Fügt man eine solche Lösung allmählich zu einem Gemenge von Phenol und Ferrisalz, welches frei von überschüssiger Säure ist, so färbt es sich zuerst grün. Diese Färbung ist noch sehr deutlich sichtbar, selbst wenn man nur einige Tropfen einer Wasserstoffsuperoxydlösung in der Verdünnung von 1 : 10 zugesetzt hat. Eine gröfsere Menge der letzteren erzeugt einen schwarzen Niederschlag und eine schwarze Flüssigkeit; nach Zusatz eines Überschusses geht die Farbe des Niederschlages und der Flüssigkeit in Braun über, der Niederschlag löst sich wieder, und man hat dann nur noch eine schwach orangebraun gefärbte Flüssigkeit.

Auch die relativen Mengen des in der Flüssigkeit enthaltenen Eisens bedingen gewisse Variationen in der Färbung des Niederschlages. Bei einer geringen Menge von Eisen ist letzterer kastanienbraun. Durch eine gröfsere Menge wird er blauschwarz. Ist genug Säure in der Flüssigkeit, um zu verhindern, dafs die Reaktion in der Kälte auftritt, so wird sie doch durch einen grofsen Überschufs von Eisen sofort bewirkt. Alle

in dieser Weise entstandenen Niederschläge enthalten verschiedene Menge von Eisen; nach längerem Auswaschen mit angesäuertem Wasser findet man einen Gehalt an Eisenoxyd zwischen 3 und 9 p. c.

Diese Körper sind etwas löslich in Wasser, leichter in Alkohol; sie lösen sich gleichfalls in Schwefelsäure von 66° B, und diese Lösung scheidet, wenn sie in eine grofse Menge kaltes Wasser gegossen wird, den ursprünglichen Körper, welcher je nach dem Eisengehalt der angewendeten Lösung 2 bis 3 p. c. Eisenoxyd enthält, in Form eines schwarzen Niederschlages wieder aus. In Alkalien sind jene Körper ebenfalls leicht löslich, ohne dafs Eisenoxyd dabei ausgeschieden wird. Durch Salpetersäure wird sie lebhaft angegriffen, und das dadurch entstehende braune Produkt ist leicht löslich in Wasser und Alkalien; die filtrierten alkalischen Lösungen enthalten Eisen in reichlicher Menge.

Wendet man bei der Reaktion Kupfersalze statt Eisensalze an, so tritt sie ebenfalls leicht ein, aber mit einer geringeren Wärmeentwicklung. Man erhält einen kastanienbraunen Niederschlag und eine ebenso gefärbte Flüssigkeit. Die anderen Metalle dagegen bewirken diese Reaktion nicht, mit Ausnahme von Vanadin, welches schwach reagiert.

Das Resorcin verhält sich analog, es reagiert aber schwieriger und unvollständig. Die Untersuchung der hierbei entstehenden Produkte ist noch nicht vollendet. Alle in dieser Weise entstehenden Körper sind gegen atmosphärische und andere Reagenzien sehr widerstandsfähig und dürften beim Zeugdruck gute Verwendung finden.

Das Hauptprodukt bei dieser Reaktion ist, wenn man Phenol anwendet, *Brenzkatechin;* aufserdem entstehen *Hydrochinon* und *Chinon* in mehr oder weniger grofser Menge, je nach den relativen Mengen der aufeinanderwirkenden Körper; endlich bilden sich braune Produkte von mehr komplexer Zusammensetzung.

Darstellung des Brenzkatechins. Man läfst in der Wärme auf 30 g reines Phenol 1 l Wasserstoffsuperoxyd (von 8 Vol.) einwirken, indem man letzteres allmählich in kleinen Mengen zusetzt und die Flüssigkeit neutral oder schwach sauer erhält. Letztere bräunt sich und wird zuletzt fast dunkelschwarz. Man mufs hierbei langsam operieren und nach Zusatz der letzten Fraktionen H_2O_2 die Flüssigkeit einige Augenblicke auf 80—90° erwärmen, dann abkühlen lassen und filtrieren. Das Filtrat wird mit Bleiessig behandelt; die ersten Anteile des Niederschlages, welche stark gefärbt sind, werden bei Seite gesetzt. Der hiernach entstehende weifsliche Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und rasch gewaschen, denn er bräunt sich schnell an der Luft. Nach dem Waschen rührt man ihn mit der geringst möglichen Menge Wasser an und zersetzt ihn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff; die vom Schwefelblei abfiltrierte Flüssigkeit wird zur Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes zum Sieden erhitzt und dann mit Äther geschüttelt. Die ätherische Lösung giebt beim Abdampfen eine schwach braun gefärbte Flüssigkeit, welche beim Abkühlen grofse, fast farblose Krystalle ausscheidet. Der Vf. erhielt solche von 1 cm Länge und 5 mm Durchmesser. Diese Krystalle sind Brenzkatechin $C_6H_4(OH)_2$; sie schmelzen bei 111° und beginnen einige Grade über ihren Schmelzpunkt langsam zu destillieren. Das Destillat erstarrt zu farnkrautähnlichen Blättern. Die Krystalle zeigen überdies alle Eigenschaften des Brenzkatechins, worüber der Vf. nähere Mitteilungen macht.

Die von dem durch Bleiessig erzeugten Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit tritt beim Schütteln mit Äther an diesen Hydrochinon und einige andere Substanzen ab, unter denen sich auch eine kleine Menge Phenol, welches sich der Reaktion entzogen hat, befindet. Je nach den Versuchsbedingungen existiert jenes Isomere des Brenzkatechins in grösserer oder geringerer Menge in der Flüssigkeit. (Bull. Paris. **43**. 155—58. 20. Febr. Paris. Soc. Chim.)

Fr. Gumpert, *Zur Kenntnis des cyansauren Phenyls.* Vorläufige Mitteilung. A. W. Hofmann fand, dafs sich cyansaures Phenyl mit Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol direkt zu Urethanen vereinigt. Es galt, die Frage zu prüfen, ob sich sekundäre und tertiäre Alkohole den primären analog verhalten. Als Vertreter der sekundären Alkohole wurde der Isopropylalkohol gewählt. Wird Isopropylalkohol im Überschufs mit cyansaurem Phenyl behandelt, so tritt schon in der Kälte eine ziemlich heftige Reaktion ein; nachdem diese auf dem Wasserbad zu Ende geführt war, erstarrte beim Erkalten die ganze Masse zu einem Krystallbrei, welcher, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schöne weifse, bei 190° schmelzende Nädelchen von der Zusammensetzung des Phenylcarbaminsäureisopropyläthers: $CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_3H_7\end{matrix}$ ergab.

Ganz analog wirkt das cyansaure Phenyl auch auf tertiäre Alkohole ein; Phenol lieferte, auf dieselbe Weise wie Isopropylalkohol mit cyansaurem Phenyl behandelt, schöne, weifse, bei 125° schmelzende Nadeln von Phenylcarbaminsäurephenyläther $CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix}$.

Bei Anwendung der nitrierten Phenole (zum Versuch wurden O-Nitrophenol und

Pikrinsäure gewählt) tritt mit cyansaurem Phenyl auf dem Wasserbade keine Reaktion ein. Selbst im Rohre auf 180° erhitzt, wird Pikrinsäure nicht verändert, während O-Nitrophenol eine Veränderung erfährt.

Auf Isatin, welches man ebenfalls als einen tertiären Alkohol (Azobenzoylcarbinol) auffassen kann, wirkt cyansaures Phenyl ebenfalls ein. Werden feingepulvertes Isatin und der Äther im Rohr mehrere Stunden über 100° erhitzt, so scheiden sich nach dem Erkalten schöne gelbe Nadeln ab, welche, einmal aus Benzol umkrystallisiert, völlig rein erhalten wurden. Die Analyse ergab, dafs sich gleiche Moleküle beider Substanzen mit einander vereinigt haben. Bei 180° schmilzt dieser Körper und zerfällt wieder in cyansaures Phenyl und Isatin. In verdünnter Natronlauge löst sich der Körper; auf Zusatz von Säuren fällt aus der Lösung ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher, aus Alkohol umkrystallisiert, weifse Nadeln von 180° liefert. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_{16}H_{16}N_2O_2$. Weitere Untersuchungen dieses Körpers sind im Gange.

In der Absicht, das sogenannte Isocyanphenylchlorid nach der Gleichung: $CONC_6H_5 + PCl_5 = CCl_2NC_6H_5 + PCl_3O$ zu gewinnen, wurden gleiche Moleküle cyansaures Phenyl und Fünffachchlorphosphor längere Zeit am Rückflufskühler erhitzt, der Chlorphosphor löste sich vollständig, und reichliche Mengen Phosphoroxychlorid wurden gebildet, allein nicht das von SELL dargestellte Chlorid entstand, sondern eine stark chlorhaltige gelbbraune Masse, welche noch nicht genügend rein erhalten werden konnte. Wird dieselbe mit trocknem Zinkstaub erhitzt, so destilliert ein gelbes Öl über, welches zum gröfsten Teil bei 195—205° überdestillierte. Durch den Geruch wurde dasselbe als Methylanilin erkannt; die Analyse und die charakteristische Acetylverbindung $C_6H_5NCH_3C_2H_3O$ bestätigten diese Annahme. Durch Erhitzen des cyansauren Phenyls mit Zinkstaub entsteht viel Anilin.

Wird cyansaures Phenyl in Chloroformlösung mit trockenem Chlorgas behandelt, so erwärmt sich die Flüssigkeit, und reichliche Mengen Salzsäure entweichen; zugleich scheidet sich ein in Chloroform unlöslicher, weifser, chlorhaltiger, krystallinischer Körper ab, welcher beim Liegen an der Luft und beim Erwärmen stark nach cyansaurem Phenyl riecht. In der Chloroformlösung ist noch ein bei 67° schmelzender beständigerer Körper enthalten. Die Untersuchung der Zusammensetzung dieser Körper ist noch nicht beendet. Auch durch Brom entstehen analoge Körper, Bromwasserstoffsäure entweicht reichlich.

Essigsäureanhydrid wurde mit cyansaurem Phenyl im Rohr auf 170° erhitzt, beim Öffnen entwich reichlich Kohlensäure. Nachdem das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestilliert war, ging zwischen 200° und 300° ein Öl über, welches zum Teil in der Vorlage erstarrte. Die erwartete, nach folgender Gleichung ausgedrückte Reaktion:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\} O + C_6H_5CON = CO_2 + C_6H_5N\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}$$

war nicht eingetreten, wenigstens ergab die Analyse der Krystallblättchen die Zusammensetzung von Acetanilid. Wahrscheinlich hat das zuerst entstandene Diacetanilid bei der hohen Temperatur Wasser aus der Luft angezogen und sich in Acetanilid und Essigsäure verwandelt, wenigstens wurde der Geruch der Essigsäure wahrgenommen.

Auch die Einwirkung des Äthers auf Anthranilsäure, Benzaldehyd und Benzoylchlorid hat Vf. untersucht und wird darüber, sowie über die obigen Reaktionen bald ausführlich berichten. (Journ. prakt. Chem. **31**. 119—21. Ende Febr. [Jan.] Leipzig.)

R. W. Bauer, *Über den aus Agar-Agar entstehenden Zucker, über eine neue Säure aus der Arabinose nebst dem Versuche einer Klassifikation der gallertbildenden Kohlehydrate nach den aus ihnen entstehenden Zuckerarten.* (Journ. prakt. Chem. **30**. 367—88. Jan. [Aug. 1884.] Leipzig, Agrikulturchem. Labor.)

Rudolph Fittig, *Beiträge zur Kenntnis der Perkin'schen Reaktion.* Um die Natur der bei dieser Reaktion eintretenden Vorgänge endgültig festzustellen, hat der Vf. die folgenden Arbeiten von SLOCUM, OTT und SCHNEEGANS veranlafst. (LIEB. Ann. **227**. 48 bis 96.)

Frank L. Slocum, *Über die Bildung von Phenylangelicasäure und Phenylmethakrylsäure, und über das Verhalten der Acetylphenylmilchsäure.* 1. Einwirkung von Benzaldehyd auf ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und buttersaurem Natrium. 2. Einwirkung von Benzaldehyd auf ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und propionsaurem Natrium. 3. Einwirkung von Benzaldehyd auf ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Narium. (LIEB. Ann. **227**. 53—61.)

Philipp Ott, *Über die Phenyloxypivalinsäure und einige Derivate derselben.* 1. Einwirkung von Benzaldehyd auf ein Gemisch von Isobuttersäureanhydrid und isobuttersaurem

Natrium. 2. Einwirkung von Benzaldehyd auf ein Gemisch von isobuttersaurem Natrium und Essigsäureanhydrid. (LIEB. Ann. **227**. 61—79.)

August Schneegans, *Die Perkin'sche Reaktion in der Fettkörperreihe.* 1. Einwirkung von Önanthol auf ein Gemisch von essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid. 2. Einwirkung von Önanthol auf ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium. (LIEB. Ann. **227**. 79—96. Ende Jan.)

A. Piutti, *Über die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf die sekundären Monamine.* Einwirkung auf Äthylanilin: Äthylphenylphtalaminsäure, Äthylanilphtaleïn, Äthyltoluidinphtaleïn, Diphenylaminphtaleïn, Piperilenphtalaminsäure, Piperilenaminphtaleïn, Conilenphtalaminsäure, Conilenaminphtaleïn, o-Tolylphtalimid. (LIEB. Ann. **227**. 181 bis 206. Ende Jan.)

A. Weddige, *Über einige Derivate des o-Amidobenzamides. Acetylorthoamidobenzamid,* $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCOCH_3\end{cases}$. Dasselbe entsteht unter heftiger Erwärmung beim Vermischen von 1 Mol. Acetanhydrid mit 2 Mol. Orthoamidobenzamid [1] und wird durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol leicht rein erhalten. Es bildet dicke, glänzende, farblose Nadeln. Es schmilzt bei 170—171°, wird jedoch unter Abscheidung von Wasser nach kurzer Zeit wieder fest. Mit Säuren werden gut krystallisierende Salze erzeugt.

Anhydroacetylorthoamidobenzamid, $C_9H_8N_2O$. Wird das eben beschriebene Acetylderivat einige Zeit im Schmelzen erhalten, so nimmt die anfangs farblose Flüssigkeit unter Entwicklung von Wasserdämpfen eine hellgelbe Farbe an. Sobald das ruhige Fließen der Masse anzeigt, daß die Wasserentwicklung aufgehört hat, läßt man erkalten und löst das Produkt in Alkohol. Es krystallisiert daraus in seideglänzenden, hellgelben Nadeln mit schwach grünlicher Färbung und schmilzt bei 228°. In heißem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, schwer in Äther. Mit Säuren entstehen Salze, von denen das Chlorhydrat in langen gelben Nadeln mit grünem Reflexe krystallisiert. In Natronlauge ist das Anhydrid mit gelber Farbe löslich. Das entstehende Salz krystallisiert in kleinen Nadeln.

Wasserfreie Ameisensäure liefert mit dem o-Amidobenzamid ein bei 123° schmelzendes Formylderivat, welches beim Erhitzen in ein Anhydrid von 209—210° Schmelzpunkt übergeht.

Wenn man annimmt, daß beim Schmelzen der Formyl-, resp. Acetylverbindung des o-Amidobenzamides der Wasserstoff des Amids mit dem Sauerstoffe des Säureradikals als Wasser austritt, so kann die Konstitution dieser Anhydride durch die Formeln:

$$C_6H_4\begin{cases}CO-N\\NH-C-H\end{cases}\quad\text{und}\quad C_6H_4\begin{cases}CO-N\\NH-C.CH\end{cases}$$

ausgedrückt werden.

Dieselben stehen dann einerseits in nahem Zusammenhange mit einigen von GRIESS durch Einwirkung von Cyan auf o-Amidobenzoesäure dargestellten Körpern, z. B. mit dem sogen. Dicyanbenzoyl, $C_6H_4\begin{cases}CO-N\\NH-C.CN\end{cases}$, welches als das Nitril eines aus dem Oxalylorthoamidobenzamid, $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCOCOOH\end{cases}$, entstehenden Anhydrids: $C_6H_4\begin{cases}CO-N\\NH-C.COOH\end{cases}$ anzusehen ist.

Andererseits ergeben sich Beziehungen zu einer mit dem Cinnolin und Chinoxalin isomeren Base, $C_6H_4\begin{cases}CH=N\\\quad\quad|\\H=CH\end{cases}$, resp. den Homologen derselben.

Vf. ist mit Arbeiten in der angedeuteten Richtung beschäftigt und bemerkt, daß auch einige andere Amidosäuren der Orthoreihe, z. B. die o-Amidophenylessigsäure und die leichter zu beschaffende o-Amidozimmtsäure in den Bereich der Untersuchung gezogen sind. (Journ. prakt. Chem. **31**. 124—26. Ende Febr. Leipzig.)

W. H. Perkin, *Über Benzoylessigsäure und einige ihrer Derivate.* Die substituierten Benzoylacetate können durch Destillation bei vermindertem Druck gereinigt werden. *Äthylbenzoylessigsäure-* und Allylbenzoylessigsäureäthyläther wurden in dieser Weise ge-

[1] Das o-Amidobenzamid wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit aus dem Nachlasse von H. KOLBE genauer beschrieben werden.

reinigt. Der Vf. beschreibt beide; es gelang ihm nicht, die entsprechenden Säuren derselben in reinem Zustande darzustellen, da in allen Fällen Benzoesäure und mitunter in beträchtlicher Menge gebildet wurde, selbst dann, wenn man nur ganz verdünntes, alkoholisches Kali anwendete; bessere Resultate wurden mit dem Äthylderivate durch Einwirkung von Schwefelsäure erhalten, wobei man eine kleine Menge Äthylbenzoylessigsäure gewann.

Benzoylisonitrosoessigsäureäthyläther, $C_6H_5.CO.C(N.OH)COOC_2H_5$, dargestellt aus salpetriger Säure und Benzoylessigsäureäthyläther, krystallisiert in langen farblosen, bei 120—121° schmelzenden Nadeln, löst sich leicht mit gelber Farbe in Alkalien und zersetzt sich beim Destillieren, indem Kohle abgeschieden und Cyanwasserstoff entwickelt wird. Mit verdünnter Kalilauge giebt dieser Äther wider Erwarten kein Isonitrosoacetophenon, sondern einen krystallinischen Körper, wahrscheinlich von der Formel $C_9H_8O_4$.

Dibenzoylessigsäureäthyläther, $CH(CO.C_6H_5)_2COOC_2H_5$, entsteht durch successive Behandlung von Benzoylessigäther mit Natriumalkoholat und Benzoylchlorid; er giebt durch Behandlung mit alkoholischem Kali etc. freie, bei 109° schmelzende Benzoylessigsäure; diese destilliert, wenn sie in kleinen Mengen rasch erhitzt wird, zum Teil unverändert über, der gröfsere Teil aber zerfällt in Kohlenoxyd und *Dibenzoylmethan*. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt; sie löst sich wenig in Ammoniak, Natronlauge und Natriumcarbonatlösung; einige ihrer Salze wurden dargestellt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in Methylphenylketon, Benzoesäure und Kohlensäure zersetzt. Einige Versuche, welche in der Absicht angestellt wurden, den Dibenzoylessigsäureäthyläther in den Tribenzoylessigsäureäther durch successive Behandlung mit Natriumamalgam und Benzoylchlorid umzuwandeln, weisen darauf hin, dafs in der That ein solcher Körper gebildet zu werden scheint.

Dibenzoylmethan krystallisiert aus Alkohol in flachen rhombischen Tafeln, welche bei 81° schmelzen und in Alkalien leicht löslich sind. Durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Natriumamalgam und Benzoylchlorid wird es in *Tribenzoylmethan*, $CH(CO.C_6H_5)_3$, umgewandelt. Letzeres krystallisiert aus heifsem Alkohol in mikroskopischen Nadeln, welche bei 224—225° schmelzen und in alkoholischem Kali leicht löslich sind.

Phenylmilchsäure, $C_6H_5.CH(OH).CH_2.COOH$, wurde durch Reduktion von Benzoylessigsäureäthyläther mittels Natriumamalgam etc. erhalten. Sie krystallisiert aus Benzin in feinen, bei 93—94° schmelzenden Nadeln. Sie wurde in einen krystallinischen Körper von der empirischen Formel C_5H_4O übergeführt.

Es ist beachtenswert, dafs durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylessigsäureäthyläther eine Chlorzimmtsäure von der Formel $C_6H_5.CH.CCl.COOH$ entsteht. Es mufs demnach bei der Reaktion eine isomere Umwandlung geschehen.

Wenn ein Gemisch von Benzoylessigsäureäthyläther und Benzaldehyd auf 0° abgekühlt und mit Chlorwasserstoffgas gesättigt wird, so tritt eine Reaktion ein, welche der von Claissen mit Acetessigäther beobachteten ähnlich ist, indem *Benzalbenzoylessigsäureäthyläther*, $C(CH.C_6H_5)(CO.C_6H_5)COOC_2H_5$, gebildet wird. Dieser Körper krystallisiert aus Äther in langen monoklinen Prismen, welche gemessen wurden. Er schmilzt bei 98°. Der Versuch, diesen Äther durch Salzsäure oder alkoholisches Kali zu verseifen, gab negative Resultate. (Chem. N. **51**. 101. 27. [19.] Febr. London, Chem. Soc.)

W. Panaotovic, *Über p-Methylisatosäure und ihre Derivate*. Die von H. Kolbe (**84**. 873) begonnene Untersuchung des Isatins sollte auch auf die Derivate des letzteren ausgedehnt werden. Auf Veranlassung v. Meyer's hat Vf. die Untersuchung des aus dem Methylisatin durch Oxydation hervorgehenden Produktes begonnen.

Als Ausgangsmaterial diente das nach der Methode von Paul J. Meyer (Ber. Chem. Ges. **16**. 2261) durch Einwirkung von Dichloressigsäure auf p-Toluidin und nach dem Patente der Farbenfabriken Fr. Baeyer u. Co. in Elberfeld dargestellte rohe p-Methylisatin. Die Untersuchung hat den folgenden Verlauf genommen und nachstehende Resultate ergeben:

Das Rohprodukt wurde zur Reinigung mit verdünnter Kalilauge gekocht; die sodann mit Salzsäure versetzte Lösung schied das nahezu reine p-Methylisatin aus; dieses, dreimal aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert, besafs alle von P. J. Meyer beschriebenen Eigenschaften, nur fand Vf. den Schmelzpunkt um 3° niedriger, als von ihm angegeben ist, nämlich bei 184° statt 187°. Die Analyse stimmte genau auf die Zusammensetzung: $C_9H_7NO_2$.

Mit Essigsäureanhydrid behandelt, liefert das Methylisatin ein Äthylderivat, welches mit dem von C. Duisberg (Ber. Chem. Ges. **18**. 197) dargestellten und *Acetyl-p-Pseudoisatin* genannten Körper übereinstimmt; er erhielt denselben auf anderem Wege. Den Schmelzpunkt bestimmte Vf. zu 172°. Nach der Analyse ist seine Zusammensetzung die erwartete: $C_{11}H_9NO_3$. Ein Nitroderivat des p-Methylisatins erhielt Vf. durch Behandeln der Lösung des letzteren in konzentrierter Schwefelsäure mit Kalisalpeter.

Das in Eisessig suspendierte p-Methylisatin liefert durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure amorphe braune Flocken, welche sich später in kleine Krystalle umwandeln, die, abgesaugt und mit warmem Wasser gewaschen, ein sandiges gelbes Krystallpulver darstellen. Die Analyse dieses Produktes stimmte auf die Zusammensetzung: $C_9H_7NO_3$. Der neue Körper enthält also ein Atom Sauerstoff mehr, als p-Methylisatin, steht also zu diesem in gleicher Beziehung, wie die Isatosäure KOLBE's zum Isatin.

Die *p-Methylisatosäure* löst sich sehr schwer in kaltem, wie in warmem Wasser, leichter dagegen in siedendem Alkohol, aus welchem sie sich beim Erkalten in kleinen rhombischen Tafeln absetzt; von Aceton wird sie sehr leicht aufgenommen und krystallisiert daraus in kleinen rhombischen Säulen. Bei 245° zersetzt sie sich unter plötzlicher Vergrößerung ihres Volums und schmilzt erst bei über 300° unter Kohlensäureentwicklung. Sie scheint viel beständiger zu sein, als die Isatosäure; denn mit verdünnter Salzsäure gekocht, spaltet sie keine Kohlensäure ab. Mit konzentrierter Salzsäure dagegen liefert sie unter Kohlensäureentwicklung eine salzsaure Verbindung in kleinen rötlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 207° (vermutlich salzsaure Amidotoluylsäure). Mit wässerigem Ammoniak geht die Methylisatosäure ebenfalls unter Abspaltung von Kohlensäure in einen neuen Körper (farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 178°) über. Auch mit Anilin reagiert sie unter Bildung einer in glänzenden farblosen Täfelchen krystallisierenden Verbindung von 243° Schmelztemperatur. Durch Salpetersäure scheint die Säure in ein Nitroderivat, welches gelbliche rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 231° bildet, umgewandelt zu werden. Die Oxydation des Methyls der p-Methylisatosäure ist dem Vf. jetzt noch nicht gelungen. Energischer wirkende Agenzien, z. B. übermangansaures Kali, zerstören vollständig die Substanz. (Journ. prakt. Chem. **31**. 123- 24. Ende Februar. Leipzig.)

F. R. Japp und **N. H. J. Miller**, *Über Additions- und Kondensationsprodukte von Diketonen mit Ketonen.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 11—37. Januar; C.-Bl. 1884. 57.)

Oechsner de Koninck, *Über die Oxydation der Homonicotinsäure. Partielle Synthese der Cinchomeronsäure.* Durch vorsichtige Oxydation von β-Collidin mit Kaliumpermanganat erhielt der Vf. eine Pyridincarbonsäure, welche mit der Nicotinsäure homolog ist, $C_5H_3(CH_3)N.COOH$. Der Vf. hat sie Homonicotinsäure genannt. Sie wurde der Oxydation unterworfen in der Absicht, die Gruppe CH_3 in Carboxyl zu verwandeln und eine Pyridindicarbonsäure zu erhalten. Diese letztere mußte, wie der Vf. bereits im Jahre 1881 ausgeführt hat, Cinchomeronsäure sein. Die Resultate, welche der Vf. jetzt bei seinen Untersuchungen über die Konstitution der Pyridinbasen, welche von Brucin abstammen, erhalten hat, bestätigen diese Annahme.

Die Homonicotinsäure wurde mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat behandelt. Nach vollständiger Entfärbung unter Verschwinden aller Säure wurde die Flüssigkeit filtriert, angemessen konzentriert und mit einer gesättigten Lösung von Kupferacetat versetzt. Hierdurch wurde ein grünes, in kaltem Wasser vollständig lösliches Salz erhalten, welches sich bei der Konzentration der Flüssigkeit im Wasserbad ausschied und sich beim Erkalten wieder löste. Dies ist eine charakteristische Eigenschaft des cinchomeronsauren Kupfers. Der Schmelzpunkt der aus dem Salz abgeschiedenen freien Säure wurde bei vier Versuchen zwischen 249° und 253° gefunden; nach HOOGEWERFF und VAN DORP, sowie nach SKRAUP schmilzt die Cinchomeronsäure unter Zersetzung bei 250°, nach WEIDEL bei 249—251°. Die Analyse stimmte mit der Formel $C_7H_5NO_4$ überein.

Hierdurch ist nachgewiesen, daß die Homonicotinsäure eine der Tolylsäuren der Pyridinreihe ist. Sie verwandelt sich durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat in Cinchomeronsäure:

$$C_5H_3N\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases} + O_3 = H_2O + C_5H_3N\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases},$$

ganz so, wie die Tolylsäuren durch dasselbe Oxydationsmittel in die entsprechenden Phtalsäuren verwandelt werden. HOOGEWERFF und VAN DORP erhielten, indem sie Methylchinolinsäure (Methyldicarbopyridinsäure), dargestellt durch Oxydation des Lepidins, auf 160—170° erhitzten, eine Methylcarbopyridinsäure:

$$C_5H_2(CH_3)N(COOH)_2 = CO_2 + C_5H_3(CH_3)N.COOH,$$

welche sie durch weitere Oxydation in Cinchomeronsäure umwandelten. Sie haben neuerlich die Eigenschaften dieser Säure mit denen der Homonicotinsäure verglichen und nach einer Privatmitteilung an den Vf. identisch gefunden. Das obige Resultat bestätigt dies, und somit ist hierdurch aufs neue eine Analogie zwischen der Konstitution der Pyridinbasen und der Chinolinbasen nachgewiesen. (Bull. Paris. **43**. 106—108.)

7. Analytische Chemie.

W. Krause, *Durchbohrte Objektträger.* Um ein in Balsam eingeschlossenes mikroskopisches Präparat umwenden und von der anderen Seite betrachten zu können, empfiehlt Vf. Objektträger, die eine Durchbohrung von z. B. 16 mm Durchmesser besitzen. Der diese durchbohrte Stelle umgebende Glasrand wird ferner in einer Breite von 2 mm von der einen Seite her bis auf eine übrigbleibende Dicke von ca. $^1/_2$ mm fortgeschliffen und so eine einstufige amphitheatralische Vertiefung gebildet. Ein feines Deckglas von 17 mm Durchmesser wird hinein gelegt, das Präparat darauf gebracht, nun in Balsam eingeschlossen und mit einem Deckglase von 18 mm Durchmesser bedeckt. Ist letzteres gröfser, als die Vertiefung, so hat man eine feuchte Kammer. (Internat. Monatsschr. f. Anat. u. Histol. **1**. 353; Ztschr. f. wissenschaftl. Mikrosk. **2**. 87.)

H. Trannin, *Neues Saccharimeter.* Der Spiegel *m* sendet die Lichtstrahlen, welche derselbe durch eine Gasflamme, durch das Tageslicht oder durch andere Lichtquellen empfängt, durch die Sammellinse *a* in der Richtung der Achse des Instrumentes nach oben. Der aus einem Doppelspatprisma hergestellte Polarisator *e* befindet sich innerhalb einer verschiebbaren Hülse *o* unter dem aus zwei gleich dicken halbkreisförmigen Quarzplatten zusammengesetzten Polariskop *i*. Das für die Aufnahme der Zuckerlösung bestimmte, unten mittels der Glasplatte *c* verschlossene Rohr *f* ist am Arme *n* befestigt und kann mittels Stellschraube *p* auf und nieder geschoben werden, wobei die Stellung des Ausschnittes *g* das Ablesen der auf der Säule *h* angebrachten 0,01 Zuckergrade angebenden Skala *d* gestattet. Die durch Arm *k* getragene Röhre *q* ist unten mit der Plankonvexlinse *l* geschlossen, welche in die Zuckerlösung eintaucht. Ein als Analysator dienender Nicol *r* ist oben in der Röhre *q* durch Stellschraube *b* drehbar befestigt; ferner befindet sich auf der Röhre *q* eine Erweiterung *s* für das Auge.

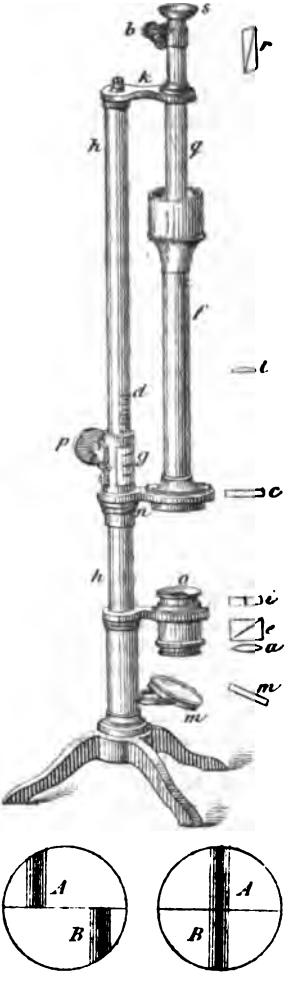


Fig. 1.

Vor dem Gebrauche des Saccharimeters überzeugt man sich, nachdem der Spiegel derart gestellt ist, dafs die Strahlen einer etwa 40 cm entfernten Gasflamme in die Achse des Instrumentes geleitet werden, von dem guten Zustande des Apparates, indem man das für die Zuckerlösung bestimmte Rohr mit einem 301,0 m dicken, in einer Fassung befindlichen Quarzblättchen vertauscht. Ist der Apparat richtig, so müssen die beiden schwarzen Streifen des Bildes *AB* (Fig. 1) genau in gleicher Linie liegen; ist dies nicht der Fall, so wird durch Drehung der Stellschraube *b* das Zusammenfallen der beiden Streifen herbeigeführt. Jetzt gieſst man in die bewegliche Röhre *f* 20—25 ccm der vorher mit Bleiacetat entfärbten Zuckerlösung und stellt durch Schraube *p* die Röhre *f* so, dafs die beiden Streifen des Bildes genau zusammenfallen. Dann liest man den Teilstrich der Skala *d* bei *g* ab und erfährt so unmittelbar den Zuckergehalt der Lösung. (Bull. Soc. indust. de Mulh. 1884. 102; Pol. J. **255**. 293—94.)

Ducretet, *Verbesserte Bürette für alkalimetrische und ähnliche Bestimmungen.* Eine zweckmäfsige Bürette zum Gebrauche in Zuckerlaboratorien, Brennereien etc. ist auf der nächsten Seite in Fig. 2 dargestellt. Ihre Vorzüge bestehen namentlich in der selbstthätigen Einstellung des Nullpunktes, ohne Umfüllen und ohne Verlust, in der Schnelligkeit des Versuches und der Sicherheit des Inhaltes vor allen Unfällen oder Veränderungen, so dafs sie auch Ungeübten in die Hand gegeben werden kann.

Die Einrichtung ist aus der Figur leicht verständlich, es bedeuten: *R* Behälter für die Titrierflüssigkeit, *S* schwerer Untersatz für diesen Behälter, *B* die in $^1/_2$ ccm geteilte

Bürette, *A* Halter für dieselbe, *P* Quetschhahn, *P*¹ Gummikugel mit der Öffnung *o*, *T* Verbindungsröhre mit *B* und *R*, *F* Glasstöpsel des Behälters *R* mit der Öffnung *o*'', *V* Mischflasche mit dem Stabe *a*.

Arbeitsweise. *R* wird durch *F* mit der Titrierflüssigkeit gefüllt, dann aus *P*¹ durch Zusammendrücken die Luft entfernt und nun *o* geschlossen. Es wird dadurch die Flüssigkeit aus *R* aufgesaugt, sie fliefst nach *B* ab, und zugleich geht der Überschufs durch *T* zurück, so dafs die Bürette also (bei jedesmaligem Füllen) von selbst bis zum Nullpunkte abläuft und immer sofort zum Gebrauche mit leichter Ablesung bereit ist.

Das Übrige erfordert keine Erklärung. Das Gefäfs *V* soll bequemer als ein flaches sein, die Vermischung geschieht durch Schütteln. Der Glasstab *a* dient zur Probenahme. (Sucrerie indigène **24**. Nr. 21; Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Z.-Ind. **22**. 49.)

W. Bachmeyer, *Apparat zum Trocknen und Filtrieren leicht oxydierbarer Niederschläge*, Fig. 3 Das Glasgefäfs *B* ist durch einen aufschraubbaren Deckel (Messing) *C* verschlossen und sitzt luftdicht in der Flasche *A*. Die Glasröhre *g*, welche mittels eines Korkes *f* in der Messingröhre *m* befestigt ist und bis an die Oberfläche des Trichters *a* reicht, ist nach oben gebogen wie ⌂ und steht in Verbindung mit einem Kolben, in welchem sich der betreffende Niederschlag befindet. Der mit *g* in Verbindung stehende Kolben hat einen dreifach durchbohrten Kork, durch die eine Öffnung desselben geht das Rohr *g*, durch die mittlere eine Trichterröhre und durch die dritte ein umgebogenes Glasrohr, welches mit einem Gasentwicklungsapparate verbunden ist. Während die Mündung des Rohres *g* im Kolben, in welchem sich der zu filtrierende Niederschlag befindet, sowie das Gaszuleitungsrohr über dem Niveau der Flüssigkeit stehen, taucht die Trichterröhre in dieselbe ein. Soll nun der betreffende Niederschlag filtriert werden, so wird das Röhrenstück *c* am Hauptapparate mit der Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt, der Hahn *e* geöffnet und das betreffende indifferente Gas einige Zeit durch den ganzen Apparat geleitet, hierauf die Röhre *g* bis fast auf den Boden des oben besprochenen Kolbens eingeschoben. Flüssigkeit und Niederschlag sammeln sich auf dem Filter des Trichters *a*. (Es ist selbstverständlich, dafs, wenn der Trichter mit Flüssigkeit angefüllt ist, die Röhre emporgezogen werden mufs.) Durch das Trichterrohr des Kolbens kann beständig destilliertes Wasser nachgegossen und somit der Niederschlag vollständig ausgewaschen werden. Das Filtrat und Waschwasser kann von Zeit zu Zeit durch den Hahn *i* abgelassen werden. Handelt es sich um Niederschläge, welche leicht durch das Filter hindurchgehen, so wird der Niederschlag durch Öffnen des Hahnes *d*, während *e* verschlossen ist, auf das Filter gebracht, hierauf *d* geschlossen, der Apparat aufser Verbindung mit der Wasserluftpumpe gesetzt und der Hahn *e* geöffnet. Ebenso leistet der Hahn *d* gute Dienste, um schleimige Niederschläge vollständig auf das Filter zu bringen. Ist die Operation beendet, so wird der Kork *k* herausgenommen und durch einen anderen luftdicht schliefsenden ersetzt, das Gefäfs *B* von *A* getrennt, das trichterförmige Ende durch einen Kork verschlossen und die Röhre *g* in kurzer Entfernung vom Korke *f* abgeschmolzen. Das so nun vollständig luftdicht abgeschlossene Gefäfs *B* wird in einem geräumigen Trockenkasten in der Art untergebracht, dafs die Messingröhre *m* durch die für die Aufnahme des Thermometers bestimmte Öffnung geschoben

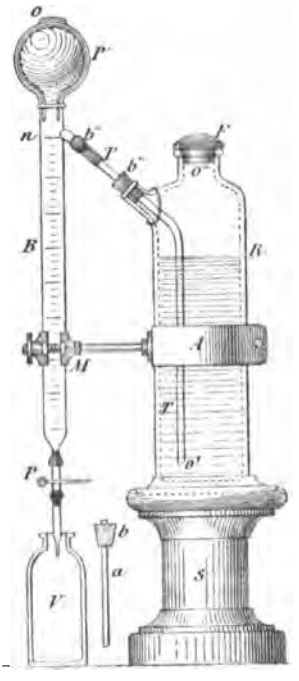


Fig. 2.

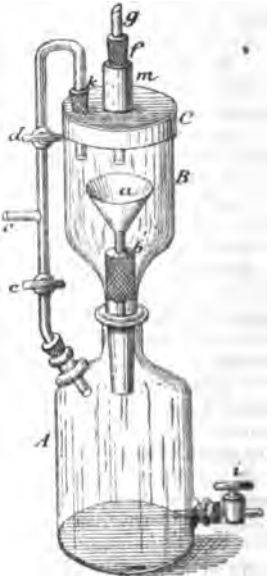


Fig. 3.

und durch Korkringe etc. befestigt wird. Wird nun der Kork *f* durch einen anderen mit Thermometerröhre, sowie Ab- und Zuleitungsrohr für ein indifferentes trockenes Gas versehenen ersetzt, so kann der Niederschlag ohne jede Berührung mit atmosphärischer Luft getrocknet werden. (Ztschr. anal. Chem. **24.** 59. Ende Dez. 1884).

Hans Gierke, *Färberei zu mikroskopischen Zwecken.* (Ztschr. f. wissensch. Mikrosk. **2.** 13—36. Breslau.)

H. van Heurck, *Über die Anwendung von Styrax und Liquidambar an Stelle von Canadabalsam.* Behufs Herstellung mikroskopischer Dauerpräparate ist für Canadabalsam der Styrax ein treffliches Ersatzmittel, welcher die unangenehmen Eigenschaften des ersteren (Harzigwerden, Abspringen des Deckglases, Auftreten von irisierenden Stellen) nicht zeigt, sondern völlig dauernd und unverändert bleibt. Vor dem Gebrauche mufs aber von dem Styrax die körnige Substanz durch Auflösen in Chloroform und Filtrieren abgeschieden werden. Ein besonderer Vorteil bei seiner Anwendung ist noch der, dafs er mit der Zeit und bei Einwirkung des Lichtes sich nicht färbt, sondern dafs die mit ihm hergestellten Präparate absolut farblos werden. Bezüglich des schon früher empfohlenen Liquidambar, der den Styrax durch Schönheit, Leichtigkeit des Gebrauchs und höheren Brechungsindex noch übertreffe, der aber leider bisher nicht in Europa zu haben gewesen sei, bemerkt der Vf., dafs der rohe Liquidambar eine schmierige, gräuliche, dem rohen Styrax sehr ähnliche Masse vorstelle und allerlei Holz- und Rindenfragmente einschliefse, weshalb er für den Gebrauch in der Wärme (im Sandbad) durch eine Mischung von gleichen Teilen Steinkohlenbenzins und absoluten Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und soweit verdunstet werden mufs, dafs die Masse leicht spröde wird. (Geschieht dies nicht, so erhärtet sie bei der späteren Anwendung nicht.) Hierauf wird sie in derselben Mischung wieder gelöst und in ziemlich dünnflüssigem Zustande benutzt. (Bull. Soc. Belge de Microscop. **10.** 178; Ztschr. f. wissensch. Mikroskop. **2.** 81—82.)

L. Gattermann, *Über eine Modifikation des Schiff'schen Apparates zur maßanalytischen Bestimmung des Stickstoffes.* (Fig. 4.) Die in ihrer Ausführung vorzüglich bequeme SCHIFF'sche Methode leidet an dem Fehler, dafs der gefundene Stickstoffgehalt stets um mehrere Zehntelprozent von dem theoretischen differiert, was durch die ungenaue Kenntnis der bei jeder neuen Bestimmung wechselnden Tension der Kalilauge bedingt wird. Vf. verzichtete deshalb darauf, das Gas in dem kalibrierten Sammelbecken selbst zu messen, sondern fing dasselbe in einem dem SCHIFF'schen vollkommen gleichen, nur nicht kalibrierten Sammelapparate auf und füllte dasselbe dann mit Hilfe einer engen Überleitungsröhre in eine mit destilliertem Wasser gefüllte Mefsröhre über. Die Ausführung der Analyse ist folgende: Sofort zu Beginn der Analyse verbindet man den gefüllten Apparat mit der Verbrennungsröhre und läfst durch schwaches Erhitzen des Kohlensäure abgebenden Körpers einige Blasen in den Apparat treten, wodurch ein guter Verschlufs desselben verbürgt wird. Man läfst nun durch Öffnen des Hahnes und Senken der Birne die Kalilauge bis auf 1 cm über die Oberfläche des Quecksilbers sinken und leitet durch stärkeres Erhitzen der Kohlensäure abgebenden Substanz 15—20 Minuten einen kräftigen Kohlensäurestrom durch Röhre und Apparat hindurch. Nach Verlauf dieser Zeit läfst man die Kalilauge durch Heben der Birne und Schliefsen des Hahnes bis an die Durchbohrung des Hahnes steigen und beobachtet die Luftmenge, die sich während fünf Minuten in der Röhre ansammelt. Beträgt dieselbe mehr als eine minimale Luftmenge eines schaumartigen Konglomerates von Luftbläschen, so läfst man dieselbe durch Heben der Birne über das Niveau der Kalilauge und Öffnen des Hahnes in die Überleitungsröhre steigen, um noch ein zweites Mal dieselbe Probe zu machen. Bei dieser ist gewöhnlich alle Luft aus der Röhre entfernt und man kann nun zur eigent-

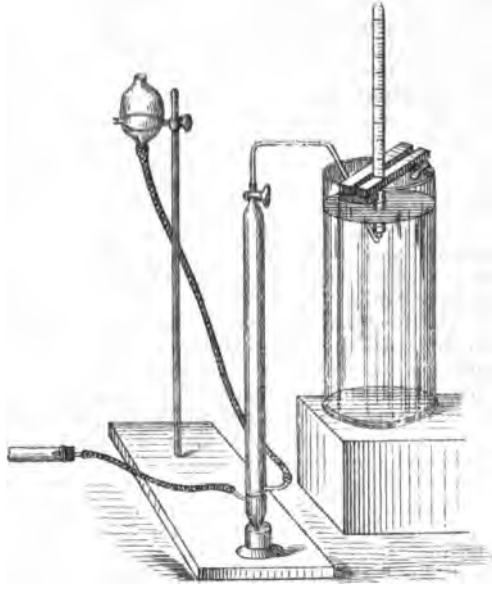


Fig. 4.

lichen Verbrennung schreiten, nachdem man zuvor, als man zum letzten Male die Luft heraus liefs, zugleich die Überleitungsröhre durch Heben der Birne vollständig mit Kalilauge angefüllt hat. Das Ende derselben kann man, um ein Eintreten von Luft zu verhindern, entweder sofort in den Cylinder eintauchen, welcher die Mefsröhre aufnimmt, oder in eine mit Wasser gefüllte Schale. Man leitet nun die eigentliche Verbrennung in der bekannten Weise ein und fährt mit dem Erhitzen so lange fort, bis das Stickstoffvolum, dessen Stand man durch eine Marke notiert, nicht mehr zunimmt. Der Sammelapparat wird nun durch einen Quetschhahn von der Röhre abgeschlossen und etwa eine Stunde stehen gelassen. Die Kohlensäure wird gewöhnlich während des Aufsteigens schon so vollständig absorbiert, dafs später keine Volumabnahme mehr zu beobachten ist. Man stellt nun die Mefsröhre mit Hilfe der aus der Figur 4 ersichtlichen Klammer über die Öffnung der Überleitungsröhre, giebt der Birne einen möglichst hohen Stand und läfst durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes das Gas in die Mefsröhre übertreten, wobei es nicht zu vermeiden ist, dafs am Ende des Überfüllens beim Eintritte der spezifisch schwereren Kalilauge in das Wasser einige minimale schaumartige Bläschen durch die Strömung nach unten gerissen werden, was jedoch das Resultat nur verbessert, da diese ihrem Volum nach den letzten Spuren Luft, die sich zuletzt noch ansammelten, entsprechen.

Die Resultate dieser Methode sind aufserordentlich genaue, indem sie von den theoretischen Werten gewöhnlich nur um wenige hundert Prozent abweichen, wofür Verf. Beleganalysen giebt. (Ztschr. anal. Chem. **24**. 57—59. Ende Dez. [Aug.] 1884.)

H. Hager, *Stanniolmethode des Arsennachweises.* Diese Methode besteht darin, dafs man in einen circa 1 cm weiten Reagiercylinder eine etwa 3 cm hohe Schicht der salzsauren Flüssigkeit giebt, in diese ein etwa wie Einthaler- oder Zweimarkstück grofses Stück Stanniol, wie man es zum Einschlagen der Schokolade gebraucht, zusammengefaltet und zusammengedrückt, hineinwirft und nun gelinde (auf 40—50° C.) erwärmt. Hält die Flüssigkeit 20—30 p. c. Chlorwasserstoff, so tritt die Reaktion im Verlaufe von 1—3 Minuten ein, bei einem Gehalte von 12—15 p. c. mehrere Minuten später.

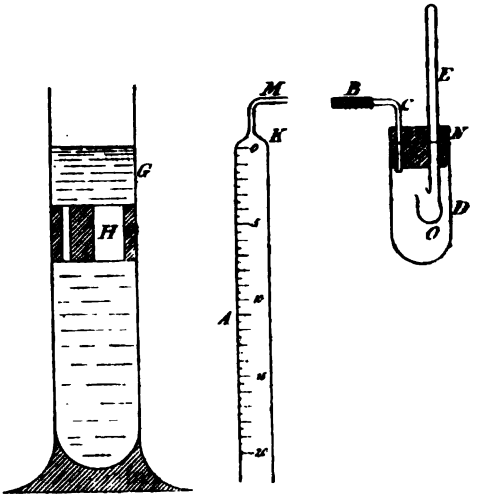


Fig. 5.

Die Reaktion besteht in der Ausscheidung des metallischen Arsens, oder vielmehr zunächst in der Bildung einer in Lösung befindlichen braungelben Arsenverbindung und darauf folgender Ausscheidung des metallischen Arsens. Es färbt sich die salzsaure Flüssigkeit gelb, gelbbräunlich bis braungelb, je nach der Menge des gegenwärtigen Arsens. Gewöhnlich findet die Färbung unter gleichzeitiger Trübung statt. Bei Abwesenheit des Arsens bleibt die Flüssigkeit farblos, auch wenn metallische Ausscheidungen zugleich vorkommen. Diese Ausscheidungen fallen schnell nieder, und die flüssige Schicht erscheint total klar und farblos. Enthält die salzsaure Flüssigkeit Metalle, welche das Arsen während seiner Ausscheidung binden, z. B. Antimon, so tritt die Reaktion auf Arsen nicht ein.

Chlor, Salpetersäure, Nitrate, Nitrite scheinen in unbedeutenden Mengen die Reaktion nicht zu verdecken. Bei Wismutsubnitrat z. B. ist die geringe Menge Salpetersäure ohne bemerkenswerten Einfluls auf den Eintritt der Reaktion, und in Salpetersäure läfst sich ohne Salzsäurezusatz ebenfalls Arsen durch Stanniol nachweisen.

Die Anwendung dieser Methode zur Prüfung von Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Wismutsubnitrat, Brechweinstein, farblose Salze der Alkalien und alkalischen Erden werden im Original beschrieben. (Pharm. Centralh. **26**. 45—46.)

Martinon, *Apparat zur raschen Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds*, Fig. 5. Man kann das Wasserstoffsuperoxyd auf verschiedene Weise bestimmen. 1. Indem man in saurer Lösung 1—2 ccm mit überschüssiger Jodkaliumlösung mischt und nach 4—5 Minuten das abgeschiedene Jod titriert. Diese Methode giebt sehr gute Resultate, aber obgleich die Bestimmung des Jods durch Hyposulfit rasch ausführbar ist, so verlangt sie doch eine gewisse Zeit und besondere Kenntnisse. 2. Man führt mittels einer gekrümmten

Pipette 1—2 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit in eine graduierte, mit Quecksilber gefüllte und über Quecksilber abgeschlossene Röhre, läfst dann ein in Fliefspapier gewickeltes Stück Braunstein hinaufsteigen und bestimmt den durch Zersetzung frei gewordenen Sauerstoff, was erst nach ziemlich langer Zeit geschehen darf, besonders wenn das Wasser stark sauer ist.

Der durch die nebenstehende Abbildung erläuterte Apparat giebt ebenso gute Resultate, macht die Quecksilberwanne entbehrlich und ist überdies sehr bequem zu handhaben. Er besteht aus einer graduierten Röhre von 0—20°; der Nullpunkt ist ganz oben an der Stelle *K*, wo sich das Rohr *M* abzweigt. Diese Röhre *A* gleitet mit starker Reibung in der Durchbohrung *H* eines im Cylinder *G* befestigten Korks. Letzterer hat aufserdem noch eine andere Durchbohrung, welche die Kommunikation des über und unter dem Kork befindlichen Wassers herstellt. Endlich gehört noch eine aus dünnem Glas gearbeitete kurze Röhre *D* zu dem Apparate. Diese Röhre ist mit einem Kauschukstöpsel *N* verschlossen, welcher mit einem rechtwinklig umgebogenen Gasleitungsrohr *C* versehen ist. In einer zweiten Durchbohrung des Kautschukstöpsels steckt eine oben abgeschlossene Glasröhre *E*, welche an ihrem unteren Ende zu einer, an der einen Seite geöffneten Kugel *O* aufgeblasen ist. Diese Röhre gleitet leicht in der Durchbohrung des Stöpsels *N*.

Man setzt zuerst die Röhre *A* in die Durchbohrung *H* und gieſst soviel Wasser in den Cylinder *G*, dafs das Niveau desselben mit dem Nullpunkt der Teilung von *A* zusammenfällt. Dann bringt man in die Röhre *D* 1—2 ccm des zu untersuchenden Wassers je nach der Konzentration, und zwar 1 ccm, wenn man annehmen darf, dafs es mehr als 10 Volume Gas giebt, und 2 ccm, wenn es weniger davon giebt. Hierauf bringt man in die Kugel *O* ein Stück Braunstein und 3—4 Tropfen einer wässerigen Lösung von Natron, Kali oder Ammoniak, welche frei von Carbonaten sein mufs, setzt den Stöpsel *N* in *D* ein und trägt dabei Sorge, dafs die Kugel *O* nicht in Berührung mit der darunter befindlichen Flüssigkeit kommt. Nun verbindet man *C* mit *M* durch das Kautschukrohr *b* und versichert sich dabei, dafs dadurch der Stand des Wassers in der Röhre *A* nicht verändert wird. Endlich schiebt man die Röhre *E* in die Flüssigkeit hinab. Sobald das Wasser mit dem Braunstein in Berührung kommt, tritt lebhafte Gasentwicklung ein, und das Niveau in *A* sinkt. Durch Heraufziehen der Röhre *A* stellt man den Flüssigkeitsspiegel wieder ein, schüttelt nochmals zur Entwicklung der letzten Spuren von Sauerstoff und kann nach 1—2 Minuten bereits ablesen, nachdem man zuvor die Röhre *E* soweit herausgezogen hat, dafs die Kugel *O* ihre frühere Stellung einnimmt. Die Röhre *D* bleibt mittels Kautschukschlauch *b* an dem Rohre *A* hängen. Damit die Röhre *E* leicht im Korke gleitet, schmiert man sie mit etwas Seife ein.

Die geringe Löslichkeit des Sauerstoffs beeinträchtigt die Genauigkeit nicht, und wenn man mit einem gutgearbeiteten Apparate arbeitet, so sind die Resultate sehr genau. Die Menge des hinzugesetzten Alkali mufs hinreichend sein, um das Wasserstoffsuperoxyd alkalisch zu machen, denn wenn es sauer bleibt, so ist die Zersetzung viel langsamer und niemals ganz vollständig. (Bull. Paris. **42**. 449—51. Nov. 1884.)

Reinhardt's *Eisentitriermethode mit Chamäleon.* Das zu Duisburg-Hochfeld (Aktiengesellschaft Vulkan) übliche, in sehr kurzer Zeit auszuführende Verfahren besteht darin, das beim Lösen der Substanz in Salzsäure gebildete Eisenchlorid durch Zinnchlorür zu reduzieren, den Überschufs des letzteren durch Quecksilberchlorid wegzunehmen und das Eisenchlorür mit Chamäleon zu titrieren. Man erhitzt 0,5 g feingeriebenes trockenes Erz in einem 400 ccm haltenden ERLENMEYER'schen Kolben mit etwa 25 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gewicht auf einer Asbestplatte bis zu völliger Zersetzung, spritzt den im Kolben befindlichen schiefabgeschnittenen Trichter gut ab, erhitzt die Lösung bis nahe zum Sieden, fügt aus einer Bürette bis zum Farbloswerden Zinnchlorür hinzu, dann 60 ccm Quecksilberchlorid. Die Eisenlösung gieſst man in eine 2 l fassende Porzellanschale, in welche man 1 l Wasser und 60 ccm schwefelsaurer Manganoxydulsulfatlösung gethan und dann Chamäleon bis zur bleibenden Rötung hinzugetröpfelt hat. (1 l Ruhrwasser des Laboratoriums der Hütte Vulkan braucht zur Rotfärbung 0,1 ccm Chamäleon.) Man spült den Kolben mehrmals mit Wasser aus und titriert die Eisenlösung mit Chamäleon bis zur Rosafärbung. Organische Substanzen zerstört man durch Zusatz von Chamäleon zur salzsauren Lösung bis zur Dunkelfärbung, erhitzt, reduziert mit Zinnchlorür u. s. w.

Die erforderlichen Reagenzien sind folgende:

1. Chamäleonlösung. 24 g krystallisiertes Kaliumpermanganat in 4000 ccm Wasser gelöst, wovon 1 ccm circa 0,01 g Fe entspricht. Aufheben der Lösung in einer schwarz lackirten Flasche mit Blaserohr und Heberrohr ohne Quetschhahn im Halse. Zur Titerstellung Lösen von 0,3—0,4 g Eisendraht (mit 99,60 p. c. metallischem Eisen) in Salzsäure, Zusetzen von Chamäleon, Erhitzen, Reduzieren und Verfahren wie oben.

2. Manganlösung. 200 g krystallisiertes Mangansulfat in 1000 ccm Wasser gelöst, mit 400 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 1600 ccm Wasser vermischt, in einer mit Heberrohr und Quetschhahn versehenen 3 l fassenden Flasche versetzen.

3. Quecksilberchloridlösung. 50 g Quecksilberchlorid in 1000 ccm Wasser gelöst.

4. Zinnchlorürlösung. 120 g granuliertes Zinn im 1 l Kolben mit Kondensationsrohr mit 500 ccm Salzsäure von 1,124 spez. Gewicht erhitzt, wobei durch Zusatz von Wasser die Flüssigkeit im gleichen Volum erhalten wird; Abgiefsen der Lösung nach Aufhören der Gasentwicklung bei noch vorhandenem Zinn durch ein Filter in eine 4 l fassende Flasche, in welcher 1000 ccm Salzsäure von 1,124 spez. Gewicht und 2000 ccm Wasser sich befinden. 1 ccm entspricht etwa 0,02 g Fe. Der Titer der Zinnchlorürlösung braucht nicht bestimmt zu werden.

Mittels obiger Methode lassen sich in einer Stunde vier Titrationen inkl. Einwägen und Lösen ausführen. (Stahl und Eisen 1884. 704; B. H. Z. **44**. 62—63.)

Särnström, *Über die Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen und Stahl.* Bereits 1872 fand Vf. in Stockholm, dafs gehärteter Stahl, in Salpetersäure aufgelöst, sich anders verhält, wie ungehärteter, indem er die Lösung bedeutend schwächer färbt, so dafs die kolorimetrische Probe bis $^1/_3$ zu niedrige Resultate liefert. Der gebundene C scheint also durch die Härtung andere Eigenschaften zu erlangen oder nur teilweise mit dem Eisen inniger verbunden zu werden.

Es handelt sich nun darum, die Anwesenheit der verschiedenen Kohlenstoffarten (Graphit, Cement- und Härtungskohlenstoff) näher nachzuweisen, dieselben zu trennen und quantitativ zu bestimmen. Die kolorimetrische Methode ist hierzu, wie gesagt, ungeeignet. Ebenso die Jodmethode, da die Jodkohlenstoffverbindungen wahrscheinlich nicht ganz konstant zusammengesetzt sind, und weil beim Auflösen mit Jod ein Verlust in Form von Kohlenwasserstoff kaum gänzlich zu vermeiden ist. Gegen die direkte Verbrennung des C und Fe in Sauerstoffgas, wie sie Dr. Tamm anwendet, ist zwar nichts prinzipiell einzuwenden; aber dieses Verfahren ist kostspielig und, wie die Jodprobe, zeitraubend. Ähnliches dürfte von der von Troilius beschriebenen, amerikanischen Probe gelten, bei der man mit Kupferammoniumchlorid auflöst, während die Kombination der Methoden Ullgren und Mac Creath (Lösen mit Kupferammoniumchlorid und Oxydieren des Kohlenstoffrückstandes mittels Chrom- und Schwefelsäure zu Kohlensäure) ein zu niedriges Resultat liefert. Kurz alle Methoden, auch die von Jüptner's, welche auf einer Auflösung des Eisens beruhen, haben denselben Fehler, indem sie zufolge der Schwierigkeit, eine Entwicklung von Kohlenwasserstoff zu verhüten, zu niedrige Resultate ergeben.

Alle diese Umstände haben nun den Vf. veranlafst. den entwickelten Kohlenwasserstoff zu verbrennen, und den Kohlenstoff dadurch in Kohlensäure zu verwandeln, die man mit dem Kaliapparat auffangen und bestimmen kann. Erst durch dieses Verfahren gelang es, sich gegen Verluste zu sichern, und dieselben Resultate wie durch direkte Verbrennung in Sauerstoffgas zu erlangen. (Jern-Kont. Annaler 1884. 385; B. H. Z. **44**. 82.)

Troilius, *Bestimmung des Sauerstoffs im Stahl.* Die Bestimmung des Sauerstoffs in Stahl oder Eisen bezweckt, richtiger gesagt, eine Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes, denn es ist im höchsten Grade unwahrscheinlich, dafs Flufsmetall eine höhere Oxydationsstufe enthält. Nun giebt es eine wirklich zufriedenstellende Methode zur Bestimmung dieses Oxyduls nicht; aber Vf. hat gefunden, dafs, wenn die Phosphor- und Schwefelgehalte wie in Stahl und Eisen aus demselben Rohmaterial auf ein und demselben Werke einigermafsen konstant sind, das folgende Verfahren in bequemer Weise ganz gute Resultate zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes liefert.

Man behundelt 5 g Bohrspäne mit einer neutralen Eisenchloridlösung. Am besten wiegt man für jede Probe ungefähr 150 g Eisenchloridkrystalle ab und setzt 200 ccm ausgekochtes und abgekühltes Wasser hinzu. Das Eisen wird, besonders wenn die Bohrspäne fein sind, vom Eisenchlorid sehr schnell aufgelöst. Schwefeleisen, Phosphoreisen, Eisenoxydul, Kohlenstoff und Kieselsäurespuren bleiben übrig. Man filtriert und wäscht erst mit schwach chlorwasserstoffsaurem und dann mit reinem Wasser. Dann glüht und wägt man. Schliefslich kann der Rückstand auf Kieselsäure probiert werden, von der man aber selten mehr wie 0,004 g zu finden pflegt. (Jern-Kont. Annaler 1884. 432; Berg- u. H.-Ztg. **44**. 83.)

Osmond, *Kolorimetrische Bestimmung des Mangans.* Diese Methode gründet sich auf folgende bekannte Reaktion. Wenn man zu einer sauren Lösung von Manganchlorür Natriummetaphosphat hinzusetzt, so bildet sich ein weifser, gelatinöser Niederschlag, welcher im Überschufs des Fällungsmittels löslich ist. Die farblose Flüssigkeit nimmt beim Schütteln mit etwas Bleisuperoxyd eine violettrote Färbung an, infolge der Bildung von Manganimetaphosphat. Die Intensität dieser Färbung ist proportional mit der Menge des in der Volumeinheit enthaltenen Mangans. Die Salze des Eisens, der Alkali-,

Alkalierd- und Erdmetalle geben unter gleichen Bedingungen eine farblose Lösung. Man braucht also diese aus der Lösung gar nicht abzuscheiden. Diese Methode hat viel Ähnlichkeit mit der von LECLERC, welche von DESHAYES vervollkommnet ist und darin besteht, daſs man das Mangan ebenfalls mit Bleisuperoxyd behandelt und dadurch in Übermangansäure überführt. Das Manganimetaphosphat hat aber vor letzterem den Vorzug, weit beständiger zu sein und sich durch Papier filtrieren zu lassen.

Um nach dieser Methode das Mangan, z. B. in Stahl zu bestimmen, werden 0,250 g des Metalles mit einer möglichst kleinen Menge Salzsäure gelöst, die Lösung bei 100° eingedampft, der Trockenrückstand mit 3—4 ccm Salpetersäure (1,20 spez. Gewicht) aufgenommen und mit 30 ccm einer Lösung von Natriummetaphosphat (1 : 10) versetzt. Der Zusatz von 30 ccm erfolgt auf einmal, damit die Fällung von Eisenmetaphosphat verhindert wird, welches, wenn es einmal niedergeschlagen ist, sich zusammenballt und schwer sich wieder im überschüssigen Fällungsmittel auflöst. Man schüttelt die Lösung wiederholt mit Bleisuperoxyd, von dem man allmählich kleine Mengen, im ganzen bis zu 2—3 g zusetzt, bis man einen schwachen Geruch nach Chlor wahrnimmt, dann verdünnt man auf 50 ccm mit Wasser und filtriert durch ein doppeltes Filter. Das rosarote Filtrat zeigt mitunter einen Stich ins Gelbe, was die Vergleichung erschwert. Wenn man indessen die Einwirkung des Bleisuperoxydes nicht zu lange fortgesetzt hat, so verschwindet diese zufällige Färbung, welche jedenfalls auf der Bildung unbeständiger Oxydsalze beruht, nach einigen Stunden vollständig.

Es bleibt nun noch übrig, den Farbenton der Rosalösung zu messen. Hierzu dient eine Reihe typischer Lösungen, welche bestimmte Mengen von Manganmetaphosphat enthalten. Diese entsprechen einem Gehalte von 0,1, 0,2, 0,3 . . . . 0,8, 0,9, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8 und 2,0 p. c. Manganmetall für 0,250 g Substanz und bei einem Volum von 50 ccm. Die gut kalibrierten böhmischen Röhren von gleichem Durchmesser, welche diese Lösungen enthalten, stellt man vor einer matten Glasplatte, welche gegen Norden gerichtet ist, auf, dann bringt man die zu messende Flüssigkeit in ein eben solches Glas und findet leicht den Gehalt der Lösung heraus. Das Manganimetaphosphat läſst sich leicht ohne Veränderung vierzehn Tage lang aufbewahren. (Bull. Paris. **43**. 66—69. 26. Januar.)

Wilhelm Kalmann und **Alois Smolka**, *Über eine neue Methode zur Bestimmung des Mangans in Spiegeleisen, Ferromanganen und den wichtigsten Erzen.* Diese Methode beruht auf der Thatsache, daſs bei der Aufschlieſsung von Manganoxyduloxyd mit Boraxglas stets ein Oxydationsprodukt entsteht, welches auf sechs Atome Mangan fünf Atome Sauerstoff enthält. Die Erfordernisse dazu sind:

1. Ein Flusmittel aus Borax und kohlensaurem Natronkalk, welches folgendermaſsen bereitet wird: Ein Gemenge aus zwei Teilen Boraxglas und drei Teilen kohlensaurem Natronkali schmilzt man in einer Platinschale, bis die Masse ruhig flieſst. Die erstarrte, sehr hygroskopische Schmelze wird noch warm in einem eisernen Mörser pulverisiert und dann in einem gut schlieſsenden Pulverglase zum Gebrauch aufbewahrt.

2. Eine Eisenvitriollösung. Etwa 100 g Eisenvitriol werden in 1000 ccm Wasser gelöst, mit etwas Schwefelsäure angesäuert und filtriert; die filtrierte Lösung wird mit ca. 100 ccm reiner, konzentrierter Schwefelsäure versetzt.

3. Eine Chamäleonlösung, die in gewöhnlicher Weise auf Eisen gestellt wird. Am besten entspricht 1 ccm Chamäleon ungefähr 0,0025 g Eisen. Den Mangantiter der Chamäleonlösung findet man durch folgende Überlegung:

Je 6 Atome Mn entsprechen 5 Atomen disponiblen Sauerstoffes; 5 Atome O oxydieren $10\,FeSO_4$, somit entsprechen 10 Fe 6 Mn und läſst sich der Mangantiter der Chamäleonlösung aus dem Eisentiter nach folgendem Ansatze berechnen:

$$\text{Eisentiter: } x = (10 \times 56) : (6 \times 55).$$

Für die Anwendung dieser Methode geben die Vff. folgende Anweisung:

1. Man nehme eine aufs feinste gepulverte Durchschnittsprobe der zu untersuchenden Manganverbindung und wäge davon 0,15—0,30 g in einem Platintiegel ein. Die Menge richtet sich nach dem beiläufigen Mangangehalte der Substanz; die Vff. fanden, daſs die Probe an Genauigkeit verlor, wenn mehr als 0,15 g Mangan in derselben vorhanden war.

2. Die gewogene Substanz wird am Boden des Tiegels gleichmäſsig ausgebreitet und mindestens $^1/_4$ Stunde im offenen Tiegel in der Flamme eines BUNSEN'schen Brenners geglüht. Gut, doch nicht unbedingt notwendig ist es, das Glühen im Gebläse zu beenden. — Das Glühen hat den Zweck, das Mangan gröſstenteils in Oxyduloxyd überzuführen, denn in dieser Form gelingt die Aufschlieſsung am besten.

3. Man läſst den Platintiegel bedeckt erkalten und wägt dann circa die zwanzigfache Menge von dem gepulverten, oben beschriebenen Flusmittel ein. Nun erhitzt man allmählich, bis der Inhalt des Tiegels in Flus gerät, wobei namentlich darauf zu achten ist,

dafs nicht viel auf den Deckel spritzt, da sich diese Partien gröfstenteils zu Manganat oxydieren, und hierdurch ein zu hohes Resultat erfolgen kann. Ist der Inhalt des Tiegels geschmolzen, so wird bei einem voll geöffneten BUNSEN'schen Brenner das Schmelzen durch 15—20 Minuten fortgesetzt, sodann der Deckel entfernt, der Tiegel schief gelegt und das Schmelzen unter Umrühren mit einem circa 1 mm starken Platinspatel noch fünf Minuten unterhalten. Hierbei ist besonders darauf Rücksicht zu nehmen, dafs kein fester, unaufgeschlossener Rückstand am Boden des Tiegels bleibt. Bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen kommt dies nicht vor.

4. In zwei Bechergläser läfst man aus einer in Zehntelkubikcentimeter geteilten Bürette aufs genaueste gleiche Mengen von Eisenvitriollösung einfliefsen. Für gewöhnlich reichen 10 ccm der nach Vorschrift bereiteten Lösung hin, für sehr manganreiche Substanzen sind etwa 15 ccm notwendig. Man verdünnt so weit, dafs bei der späteren Operation der Tiegel vollständig unter die Flüssigkeit zu liegen kommt.

5. Der erkaltete Tiegel samt Deckel, sowie auch der Rührdraht werden in eines der Bechergläser mit Eisenvitriollösung gegeben, dieses sodann mit einer Uhrschale bedeckt und, damit die Lösung der Schmelze rascher von statten geht, etwas konzentrierte Schwefelsäure zugegeben, doch nicht soviel, dafs die Lösung zu stürmisch vor sich geht. Die Schmelze löst sich unter Kohlensäureentwicklung in der Eisenvitriollösung in circa $^1/_4$ Stunde, genügenden Schwefelsäurezusatz vorausgesetzt, auf.

6. Nun titriert man sowohl die unveränderte Eisenvitriollösung als auch jene, in der man die Schmelze gelöst, mit Chamäleon. Die Differenz der in beiden Fällen gebrauchten ccm Chamäleonlösung, multipliziert mit dem Mangantiter derselben, giebt den Mangangehalt der Probe.

Nach dieser Methode haben die Vff. Proben von Spiegeleisen, Ferromangan, Manganoxyduloxyd, Braunstein und Spateisenstein analysiert und die Resultate mit der gewichtsanalytischen Methode verglichen. Eine Zusammenstellung beider zeigt, dafs die Maximalabweichung 0,23 p. c. beträgt. (Monatsh. f. Chem. **6**. 65—74. [15.*] Januar. Wiener Akademie. BELITZ, Laborat. d. k. k. Staatsgewerbeschule.)

J. Peter, *Rasche Bestimmung der Trockensubstanz von Flüssigkeiten im Vakuum.* ARMAND GAUTIER hat gezeigt, wie wichtig es ist, die Trockensubstanz des Weines durch Trocknen im Vakuum zu bestimmen, leider dauert es fünf bis acht Tage, bevor man zu einem definitiven Resultate kommt, auch mufs man Phosphorsäureanhydrid anwenden. Durch einen einfachen Kunstgriff kann man diese Zeit recht gut auf achtzehn Stunden reduzieren und die Anwendung des Phosphorsäureanhydrids entbehren. Dieser Kunstgriff besteht darin, dafs man die Flüssigkeit innerhalb eines porösen Körpers verdunsten läfst. Man benutzt hierzu Uhrgläser von 8 cm Durchmesser. Zuvor schneidet man sich eine entsprechende Anzahl Filter von 3,5 cm Radius zurecht, indem man sie in acht Teile faltet und dann einen Einschnitt längs der Hauptfalte von der Peripherie bis nahe zum Centrum macht. Dadurch erhält man eine runde Scheibe von acht Sektoren, welche mit ihren Winkeln zusammenhängen. Diese Filter werden über Chlorcalcium im Exsikkator getrocknet und gewogen. Sollen sie benutzt werden, so breitet man sie in den Uhrgläsern aus und gieſst auf jedes 5 ccm des zu untersuchenden Weines. Infolge der acht Einschnitte legen sie sich glatt an das Uhrglas an. Man braucht sie jetzt nur unter die Glocke über Schwefelsäure zu bringen und das Vakuum herzustellen. Die Verdampfung erfolgt so rasch, dafs schon nach drei bis vier Stunden keine Flüssigkeit vorhanden ist. Die festen Substanzen und das Glycerin breiten sich auf der ganzen Oberfläche des Papieres aus, wodurch ihre Austrocknung sehr begünstigt wird. Man mufs dann die Schwefelsäure erneuern und abermals evakuieren. Dieselbe Methode läfst sich auch zur Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch, im Biere, im Essig und im Harn anwenden. (Bull. Paris **43**. 71—74. 20. Jan.)

M. Hirschfeld, *Reaktion auf Chloralhydrat.* Fügt man zu einer Lösung von Chloralhydrat Calciumsulfhydrat, $Ca(SH)_2$ (Rhusma), so entsteht nach Verlauf einer halben Minute eine rote Färbung, die bis purpurrot wird. Die abfiltrierte Flüssigkeit enthält die Farbe. Eine schwächere, aber doch sehr deutliche Reaktion erhält man, wenn man zu einer Lösung von Chloralhydrat Schwefelwasserstoff und dann Kalkwasser hinzusetzt. Nach Verlauf von ca. einer Minute tritt rosarote Farbe der Flüssigkeit ein. (Arch. Pharm. [3.] **23**. 26.)

Henry M. Rau, *Über die Methoden der Indigoprüfung.* (Journ. Amer. Chem. Soc. **7**. 16—19.)

J. W. Moll, *Eine mikrochemische Reaktion für Tannin.* Der Vf. giebt zunächst eine Übersicht über die verschiedenen Methoden zum Nachweis des Tannins in den Pflanzen. Er erwähnt dabei auch eine frühere Arbeit von FRANCHIMONT. Derselbe versuchte das Tannin durch Eisenchlorid, Ferriacetat, Kali und Kaliumdichromat nachzuweisen, verwirft

aber den Gebrauch der letzten Substanz, weil diese zu gleicher Zeit auch auf andere Körper reagiert. Er empfiehlt schliefslich das Ferriacetat an Stelle des Chlorids und brachte die Pflanzenteile, welche er prüfen wollte, in eine wässerige Lösung des Salzes, worin er sie eine zeitlang verweilen liefs. Ferner erwähnte er, dafs durch Kupferacetat nicht nur die Gerbstoffe, sondern auch die Glykoside und die Eiweifskörper mehr oder weniger braun gefärbt werden, dafs es aber mit einiger Übung möglich ist, die ersteren mit diesem Reagens nachzuweisen.

Der Vf. hatte die Idee, zuerst die Gerbstoffe mit einer unlöslichen Substanz zu verbinden, bevor er sie mit Ferriacetat behandelte. Zu diesem Zwecke probierte er viele Substanzen, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, basisches Bleiacetat, allein die auf diese Weise gebildeten Niederschläge wurden durch Eisensalze nicht gefärbt; die Niederschläge mit Kaliumdichromat und Mercuronitrat färben sich etwas mit Eisensalzen, ohne indessen schwarz zu werden; endlich geben Barytwasser, Lithiumchlorid, Kaliumdicarbonat, Kupfernitrat, Kupferacetat, Bleinitrat und Uranacetat Niederschläge, welche sich alle mit Eisensalzen schwarz färben.

Von allen Substanzen ist es nur eine, nämlich das Kupferacetat, welches sich für den beabsichtigten Zweck als geeignet erwies. Am besten verfährt man, indem man die zu untersuchenden frischen Pflanzenteile in eine wässerige Lösung von Kupferacetat taucht und einige Tage darin läfst. Man macht dann Schnitte daraus und behandelt diese mit einer wässerigen, sehr verdünnten (etwa 0,5 p. c.) Lösung von Ferriacetat, wäscht sie mit Alkohol, um die Luft und das Chlorophyll zu beseitigen und prüft sie in Glycerin. Auf diese Weise kann man die beiden Arten der Gerbsäuren, nämlich die eisenbläuenden und die eisengrünenden, unterscheiden. (Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **3**. 363—64.)

O. Löw, *Über den mikrochemischen Nachweis von Eiweifsstoffen.* Vf. veröffentlicht die Ergebnisse, zu denen er bei Anwendung von zwei schon bekannten Reagenzien auf Eiweifsstoffe gelangt ist; es sind dies Berliner Blau und Kupfersulfat und Kali (Biuretreaktion). (Bot. Ztg. 1884. Nr. 14; Ztschr. f. wissensch. Mikroskop. **2**. 124—25.)

J. F. Carl Jungk, *Weitere Beiträge zur Analyse von Malzextrakt.* (Vergl. **84**. 73.) Prüfung des Malzes. — Malzextrakt; Bestimmung der Diastase. — Bemerkungen zu der Prüfung mit Jod. — Aschenbestimmung. — Bestimmung der festen Bestandteile und des Wassers. — Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanzen. Bestimmung des Gummi. — Bestimmung der Maltose. (D.-Amer. Apoth.-Ztg. **5**. 685—86. Fremont, Ohio.)

Y. Shimoyama, *Über die quantitative Bestimmung des in den durch Extraktion gewonnenen Alkaloidgemengen enthaltenen Chinins als Herapathit.* (Arch. Pharm. [3.] **23**. 81—97. Strafsburg.)

P. Degener, *Über den Einfluſs des Bleiessigs auf das optische Verhalten einiger Nichtzuckerbestandteile der Rübensäfte und deren Produkte.* Asparagin; Asparaginsäure; Glutaminsäure; Äpfelsäure; arabisches Gummi; Weinsäure; Saccharin; Eiweifs. (Ztschr. d. Ver. f. Rübenz.-Ind. **22**. 121—45. Febr.)

C. H. Wolff, *Über Milchfettbestimmungen.* Der Vf. zeigt durch Versuche, dafs die von Liebermann (S. 69) gegen seine Methode gemachten Einwendungen nicht stichhaltig sind. (Pharm. Centralh. **26**. 29—37.)

E. Geissler, *Zur Bestimmung des Fettes in der Milch.* Der Vf. teilt zuerst mit, dafs in seinem Laboratorium schon seit längerer Zeit nach der Methode von C. H. Wolff gearbeitet wird und zwar mit guten Resultaten. Die Methode ist aber nur dann genau, wenn man mit ihrer Technik gut vertraut ist. Da diese noch nicht ausführlich beschrieben worden ist, so giebt der Vf. eine genaue Anweisung.

Zwei Punkte sind es, an denen man bei Ausführung der Methode scheitern kann. Der eine, dafs man Milch und Äther so heftig schüttelt, dafs beide ein emulsionartiges Gemisch bilden, welches seine Beschaffenheit tagelang behält und aus dem sich so gut als gar kein Äther scheidet, der zweite, dafs man beide Flüssigkeiten zu wenig schüttelt, der Äther sich zwar schön abscheidet aber nicht alles Fett enthält. Durch zahlreiche Versuche hat Barthel (der Assistent des Vf's.) folgendes festgestellt:

Erstes Erfordernis ist, dafs Milch wie Äther nicht unter 18° C. Temperatur haben, je niedriger die Temperatur beider unter 18° C., desto schwieriger scheidet sich das Gemisch. Höher als 25° C. darf man aber auch nicht gehen, sonst treten leicht Verluste an Äther ein. Man nimmt deshalb 50 ccm Milch, deren spez. Gewicht bei 18° C. bestimmt ist, versetzt mit 3 ccm Kalilauge (1,145), schüttelt, fügt 54 ccm wasserhaltigen Äther zu, schüttelt nun etwa $^1/_4$ Minute kräftig durch und stellt fünf bis zehn Minuten bei Seite. Dann schüttelt man nochmals mit einigen kräftigen Armschlägen. Zeigen sich jetzt in dem Gemische kleine Luftblasen, die zur Oberfläche aufsteigend, gröfser werden, und setzt sich an dieser ein leichter Schaum an, so hat man genug geschüttelt. Bildet sich dieser Schaum

nicht, so schüttelt man nach kurzem Beiseitestellen wieder mit einigen Armschlägen und fährt so fort, bis die gedachte Erscheinung eintritt.

So lange der Schaum sich nicht gebildet hat, ist man auch nicht sicher, dafs alles Fett in den Äther übergegangen ist, dies ist aber gewifs der Fall, sobald der Schaum sich zeigt. Je fettreicher eine Milch, desto rascher, je fettärmer, desto langsamer tritt die Schaumbildung ein; eine zentrifugierte Milch, die kaum einige Zehntelprozente Fett enthält, erfordert recht viele Schüttelungen.

Je öfter man nun hat schütteln müssen, um so schwieriger scheiden sich Milch und Äther. Man sieht bei einiger Übung dem Gemische bald an, ob es sich scheiden wird oder nicht (eine Beschreibung, woran man dies sieht, ist leider nicht möglich.) Tritt nach längstens $^1/_4$ Stunde nicht schon eine deutliche Abscheidung ein, so umschliefst man den Cylinder, in welchem man den Versuch anstellt, kräftig mit beiden Händen, denselben hierdurch erwärmend, oder man setzt denselben ganz kurze Zeit in Wasser von 25—30°, hierbei tritt meist die gewünschte Scheidung ein. Ist dies noch nicht der Fall, so stellt man etwa zwölf Stunden bei Seite. Wäre dann, was sehr selten vorkommt, die Scheidung noch nicht bewirkt, so macht man mit Salzsäure sauer, übersättigt sofort wieder mit Kalilauge und schüttelt, die Scheidung erfolgt dann sehr schnell. Solche Milchproben wird man aber gut thun, noch einmal zu analysieren.

Führt man die Wollf'sche Methode in der hier dargelegten Weise aus, die weit einfacher ist, als es nach der Beschreibung scheinen mag, so erhält man Resultate, die sowohl unter sich, als mit der Gewichtsmethode sehr gut übereinstimmen. Der Vf. führt die zahlreichen Fettbestimmungen, welche er für eine grofse Molkerei zu machen hat, fast ausschliefslich nach dieser Methode aus.

Er fügt einige Beleganalysen, welche zugleich die Unrichtigkeit der Liebermann'schen Methode erweisen, bei.

	Gewichtsanalytisch	Nach Wolff	Nach Liebermann
	p. c.	p. c.	p. c.
Milch Nr. 1:	3,76	3,80 3,82	—
„ 2:	3,80	3,83 3,80	—
„ 3:	3,09	3,13	—
„ 4:	2,74	2,81	—
„ 5:	3,42	3,45	—
„ 6:	3,73	3,82	3,99
„ 7:	3,04	3,12	3,33
„ 8:	3,49	3,46	3,74
„ 9:	3,27	3,32	3,58

(Pharm. Centralh. **26.** 43—44.)

Franz Musset, *Die Untersuchung gebrauchter Lohe.* Es kommt häufig, ja gewöhnlich vor, dafs die Bestimmung der Rotgerbsäure in der gebrauchten Lohe nicht ausgeführt werden kann, weil sich dieselbe entweder gar nicht ausscheidet, oder weil die entstehende Ausscheidung sich nicht absetzt und durch das Filter geht. Der erste Fall tritt ein, wenn alle Eichengerbsäure und die übrigen Jod bindenden Stoffe aus der Lohe entfernt sind, der zweite, wenn noch geringe Mengen desselben vorhanden sind.

Obgleich die jodierte Eichenrotgerbsäure in nicht zu verdünnter Lösung durch mehrere Salze gefällt wird, wird die Fällung in den zur Analyse dienenden Auszügen nicht, wie Vf. früher glaubte, durch Jodjodkalium, sondern durch die Jod bindenden Stoffe der Rinde bewirkt.

Um also in einer Lösung von Rotgerbsäure die letztere durch Jodjodkalium zur Ausscheidung zu bringen, ist es notwendig, diese Stoffe zu ersetzen. Man stellt daher zuerst einen Auszug von frischer Lohe 1 : 100 her, versetzt denselben mit 20 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung und filtriert nach 24 Stunden die ausgeschiedene Rotgerbsäure ab. Zu diesem Filtrate setzt man weitere 20 ccm Jodlösung, dann 100 ccm des Loheauszuges, in welchem die Rotgerbsäure bestimmt werden soll, füllt das Gefäfs voll und läfst es 24 Stunden stehen. Die Ausscheidung erfolgt nun eben so leicht, wie aus einem Auszuge frischer Lohe, und da die Rotgerbsäure durch Wägung bestimmt wird, so sind die zugebrachten Bestandteile ohne Einfluſs auf das Resultat.

Zur Bestimmung des vom Auszuge gebundenen Gesamtjods ist es natürlich gleichgültig, ob die Rotgerbsäure sich abscheidet oder nicht. Die Extraktion der Eichenrinde, in der vom Vf. angegebenen Weise ausgeführt, ist nur bei solchen Rinden vollständig,

welche längere Zeit gelagert haben. Frische Rinden lassen sich nur durch mehrmaliges Ausziehen mit neuem Wasser erschöpfen. Es scheint, dafs gewisse Bestandteile der frischen Rinde der Lösung der Rotgerbsäure entgegenwirken. Digeriert man frische Eichenrinde oder auch frische Lohe noch so lange mit Wasser, immer bleibt ein Teil Rotgerbsäure in der Rinde, der sich nach dem Aufgiefsen von neuem Wasser ohne Schwierigkeit löst. Vf. digeriert daher jetzt 10,0 Lohe dreimal mit 300 ccm Wasser, bewahrt jeden abgegossenen Auszug in einem gefüllten Glase, filtriert die Auszüge der Reihe nach durch dasselbe Filter und wäscht bis zum Liter nach. Zu verwerfen sind aber alle Extraktionsmethoden, bei welchen abgedampft wird. Vf. hat sich an mit Essigäther ausgeschüttelter Eichengerbsäure überzeugt, dafs eine Lösung derselben in Wasser, weder mit noch ohne Essigsäure, abgedampft werden kann, ohne Bräunung zu erleiden. Auch ist ihm die Abscheidung der Gerbsäure mit Zinkoxyd in letzter Zeit einmal mifslungen. Er hatte käufliches Oxyd verwendet, welches wahrscheinlich durch zu starkes Glühen dicht geworden war. Mit lockerem Zinkoxyd gelingt die vollständige Abscheidung stets. Auch geht nie Zink in Lösung, wenn das verwendete Oxyd kohlensäurefrei ist, und selbst bei kohlensäurehaltigem nur dann, wenn zu geringe Mengen angewendet werden. (Pharm. Centralh. **26**. 44—45.)

Carl Arnold, *Kurze Methode zur Bestimmung der Chloride im normalen und pathologischen Harn der Säugetiere und Menschen, in der Milch und serösen Flüssigkeiten.* Zweck der vorliegenden Arbeit war, festzustellen, ob die VOLHARD'sche Methode auch beim Harn der Tiere so befriedigende Resultate lieferte, als beim Menschenharn (**81**. 387.) Die Thatsache, dafs bei der GAY-LUSSAC'schen Methode mindestens zwei Versuche angestellt werden müssen, dürfte der VOLHARD'schen Methode den Vorzug einräumen. Die Manipulationen, welche sich unter vielen Versuchen für Harn am besten erwiesen und nach denen Vf. die in vorliegender Arbeit mitgeteilten Bestimmungen ausgeführt hat, sind kurz folgende:

In einem 100 ccm-Kölbchen werden 10 ccm Harn mit 20—30 Tropfen offizineller Salpetersäure (1,185) versetzt (oder die entsprechende Menge Harnbarytlösung mit der Hälfte Salpetersäure mehr), hierauf 2 ccm Eisenammonlösung und 10—15 Tropfen einer acht- bis zehnprozentigen Kaliumpermanganatlösung zugesetzt. Nach dem Verschwinden der entstandenen dunklen Färbung (aufserdem erhitzt man bis zum Verschwinden derselben) läfst man so lange $^1/_{10}$-Normalsilberlösung (1 ccm davon = 1 ccm Rhodanlösung) zufliefsen, bis ein von Zeit zu Zeit einfliefsender Tropfen Rhodanlösung (aus der bereits abgelesenen Bürette) nicht mehr langsam, sondern sofort verschwindet, wodurch der genügende Silberzusatz leicht zu erkennen ist. (Andererseits kann man auch durch kräftiges Umschwenken des Kolbens ein rasches Absetzen und Klarwerden der Flüssigkeit bewirken und dann leicht erkennen, ob ein an der Wandung des Kölbchens herabfliefsender Tropfen Silberlösung noch weitere Fällung von Chlorsilber hervorbringt.) Hierauf füllt man bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf und filtriert 50 ccm ab, welche man mit Rhodanlösung zurücktitriert.

Die vom Vf. angeführten Versuche führen denselben zu folgenden Schlüssen: 1. Die VOLHARD-ARNOLD'sche Methode ist zur Chlorbestimmung in allen normalen und pathologischen Tierharnen geeignet, und giebt Resultate, die von den bei der Veraschung erhaltenen nur so wenig abweichen, dafs sie an Stelle der Veraschung angewendet werden kann. Der Zusatz von Kaliumpermanganat bezweckt einerseits die Oxydation solcher Verbindungen, welche neben den Chloriden aus saurer Lösung durch Silbernitrat gefällt werden, andererseits die Zerstörung der zuweilen im Harn des Menschen, häufiger im Harn der Säugetiere nach dem Ansäuern und dem Zusatze des Eisensalzes auftretenden störenden Farbstoffe. 2. Die Methode ist für alle tierischen Flüssigkeiten anwendbar. In solchen Flüssigkeiten kann, wenn keine Schwefelverbindungen vorhanden sind oder noch keine Zersetzung stattgefunden hat, der Zusatz von Kaliumpermanganat unterbleiben. 3. Bei Blutserum oder Milch (eiweifsreichen Stoffen) ist es ratsam, nach dem Zusatze der Salpetersäure auf ein bestimmtes Volum zu verdünnen und erst zu dem gemessenen Filtrate die Silberlösung zuzufügen. In diesem Falle braucht das Chlorsilber nicht nochmals abfiltriert zu werden. 4. Bei sehr eiweifsreichen Flüssigkeiten sind 10 ccm derselben auf mindestens 100 ccm zu verdünnen, da im anderen Falle das Volum des Niederschlages nicht mehr vernachlässigt werden kann. 5. In Milch können die Chloride auch direkt ohne jede Filtration titriert werden. 6. Die allgemeine Anwendbarkeit der Methode bei Gegenwart von Eiweifsstoffen, Trauben- und Milchzucker, Gallenbestandteilen, Schleim etc. (sowie auch Versuche am Menschenharn, der mit Eiweifs, Pepton, Propepton und Traubenzucker versetzt war), beweisen zur Genüge, dafs dieselbe auch bei pathologischen Menschenharnen verwendbar ist. 7. Die angeführte Methode ist wesentlich eine Modifikation derjenigen von PRIBRAM (**70**. 552.) NEUBAUER fand, dafs 10 ccm Harn oft viermal soviel Kaliumpermanganat zersetzten, als PRIBRAM vorschrieb. Dies ist auch bei der

Modifikation des Vf's. der Fall, allein die fünfzehn Tropfen der zehnprozentigen Chamäleonlösung genügten stets zur Zerstörung der störenden Verbindungen. Während ferner die infolge der Oxydation entstehende, oft erhebliche Menge von Oxalsäure etc. die Titrierung in neutraler Lösung nach MOHR unmöglich macht, hat dieselbe auf die Resultate der Titrierung in saurer Lösung keinen Einfluſs. 8. Die Methode ist, abgesehen von ihrer raschen Ausführbarkeit, entgegen der von HABEL-FERNHOLZ (**81.** 11 u. 387) auch bei Gegenwart von Eiweiſskörpern, und entgegen der Methode von LATSCHENBERGER u. SCHUMANN (**79.** 426) auch bei Gegenwart von Traubenzucker anwendbar. Auch im Speichel giebt die Methode die besten Resultate, worüber Vf. noch berichten wird. (PFLÜG. Arch. **35.** 541—57. Chem. Lab. der Tierarzneisch. Hannover.)

Max Barth, *Über Untersuchung und Beurteilung des Honigs.* (Pharm. Centralh. **26.** 87—93. Ende Febr. Karlsruhe.)

Inhalt: Arnold, C., Bestimmung der Chloride im Harn 239. — Bachmeyer, W., Molekularsphäre und Molekularstruktur 309; Apparat zum Trocknen und Filtrieren von Niederschlägen 230. — Barth, M., Unters. des Honigs 240. — Bauer, R. W., Der aus Agar-Agar entstehende Zucker 225. — Berthelot, Prinzip des Arbeitsmaximums 214; Chemische Neutralität der Salze 216. — Bouchardat, G., Erstarrung und Darst. des Glykols 220; Einfachsalzsäureglykol 220. — Chittenden, R. H., und H. E. Smith, Palmitinsäure und Palmitine 221. — Degener, P., Einfluſs des Bleiessigs auf Nichtzuckerbestandteile der Rübensäfte 237. — Divers, E., Konstit. der Fulminate 221. — Divers, E., und M. Kawakita, Zersetzung des Knallsilbers durch Salzsäure 221. — Dobbin, L., und O. Masson, Einw. von Halogenen auf Trimethylsulfinsalze 222. — Ducretet, Bürette für alkalimetrische Bestimmungen 229. — Fittig, R., Perkin'sche Reaktion 225. — Gattermann, L., Apparat zur Bestimmung des Stickstoffes 231. — Geissler, E., Bestimm. des Fettes in der Milch 237. — Gierke, H., Färberei zu mikroskopischen Zwecken 231. — Grosbans, J. A., Periodisches Gesetz von Mendelejeff und das Gesetz der Dichten 219. — Gumpert, Fr., Cyansaures Phenyl 224. — Hager, H., Arsennachweis 232. — Heurck, H. v., Anwendung von Styrax und Liquidambar statt Kanadabalsam 231. — Hirschfeld, M., Reaktion auf Chloralhydrat 236. — Japp, F. R., und N. H. J. Miller, Additionsprod. von Diketonen und Ketonen 238. — Jungk, J. F. C., Analyse von Malzextrakt 237. — Kalmann, W., und A. Smolka, Bestimm. d. Mangans 235. — Koninck, O. de, Oxydation der Homonicotinsäure 228. — Kononowitz, N., Isopropylallyldimethylcarbinol 230. Krause, W., Durchbohrte Objektträger 229. — Langley, J. W., Die chemische Affinität 214. — Levallois, A., Rotationsvermögen der Celluloselösungen in Schweizerscher Flüssigkeit 232. — Löw, O., Mikrochemischer Nachweis von Eiweiſsstoffen 237. — Lopatkin, M., Einwirk. von Jodallyl und Zink auf Epichlorhydrin 222. — Martinon, Einwirk. von Wasserstoffsuperoxyd auf Phenole 223; Apparat zur raschen Bestimm. des Wasserstoffsuperoxydes 233. — Moll, J. W., Mikrochem. Reaktion für Tannin 236. — Moritz, J., Inversion des Rohrzuckers 222. — Mulder, E., Normale Cyansäure 223. — Musset, F., Unters. gebrauchter Lohe 238. — Norton, L. M., und C. O. Prescot, Kontinuierliche Ätherbildung 221. — Osmond, Bestimm. des Mangans 234. — Ott, Ph., Phenyloxypivalinsäure 225. — Panaotovic, W., p-Methylisatosäure 227. — Perkin, W. H., Benzoylessigsäure 226. — Peter, J., Rasche Bestimmung der Trockensubstanz v. Flüssigkeiten im Vakuum 236. — Pickering, Sp. U., Lösungswärme von Kalium- und Lithiumsulfat 219. Piutti, A., Einwirk. von Phtalsäureanhydrid auf die sekundären Monamine 226. — Ramsay, W., und S. Young, Bestimm. d. Dampfdruckes von festen Körpern u. Flüssigk. 219. — Rau, H. M., Indigoprüfung 236. — Reinhardt's Eisentitriermethode m. Chamäleon 233. — Riess, C., u. E. v. Meyer, Kyanmethäthin 222. — Sörnström, Best. d. Kohlenstoffes in Eisen u. Stahl 234. — Schneegans, A., Perkin'sche Reaktion in der Fettsäurereihe 226. — Shimoyama, Best. d. Chinins als Herapathit 237. — Slocum, Fr. L., Bild. v. Phenylangelicas. u. Phenylmethakrylsäure 226. — Sorabji, Khan B. B., Neue Paraffine 220. — Trannin, H., Neues Saccharimeter 229. — Troilius, Bestimm. d. Sauerstoffes im Stahl 234. — Vries, H. de, Zers. org. Säuren unter dem Einflusse des Sonnenlichtes 219. — Weddige, A., Derivate des o-Amidobenzamids 226. — Wolff, C. H., Milchfettbestimmungen 237.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 4 ist erschienen.

№ 13. **Chemisches** 1. April 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Ampère an Davy, *Zwei Briefe über das Fluor.* Diese beiden Briefe aus den Jahren 1810 und 1812, welche eine Korrespondenz über das Fluor, als Element betrachtet, enthalten, sind in den Akten der Pariser Akademie wieder aufgefunden worden. Die Annales de Chimie et de Physique geben jetzt einen wörtlichen Abdruck derselben. (Ann. Chim. Phys. [6.] **4**. 5—13.)

P. Cazeneuve, *Über die Darstellung des Stickoxyduls.* Der Vf. erörtert folgende Fragen: 1. Welches sind die Umstände, die bei der Darstellung des Stickoxyduls mitunter eine Explosion veranlassen? 2. Warum besitzt das frisch dargestellte Stickoxydul einen reizenden Geruch und bewirkt mitunter Cyanose und Asphyxie, während es nach 24 stündiger Aufbewahrung angenehm einzuatmen ist? 3. Warum verliert es nach längerer Aufbewahrung im Gasometer allmählich seine anästhetische Wirkung?

Bezüglich des ersten Punktes ist die Ansicht ausgesprochen worden, daſs ein Gehalt an Chlorammonium, welcher beim käuflichen Salz häufig vorkommt, die Ursache der Explosion bildet. Der Vf. hat durch Versuche dargethan, daſs dieses nicht der Fall ist. Dagegen zeigt er, daſs die Explosionen nur infolge von Überhitzung eintreten können. Bei der Darstellung im groſsen arbeitet man gewöhnlich mit 500 g bis 1 kg Ammoniumnitrat. Man bringt das Salz in eine Retorte, meist ohne es zu trocknen. Dann erhitzt man, das Salz schmilzt, das Wasser entweicht, kondensiert sich im oberen Teile der Retorte, tropft dann auf die Masse herab und kühlt dieselbe ab. Die Zersetzung in Stickoxydul tritt erst bei 220° ein. Deshalb kann sie, solange das Wasser noch nicht vollständig verjagt ist, nur langsam stattfinden. Wenn man in diesem Zeitpunkte die Entwicklung durch Vergröſserung der Flamme beschleunigen will, so wird anfänglich dadurch nur die Verjagung des Wassers beschleunigt, und dann tritt plötzlich eine sehr lebhafte Gasentwicklung ein. Verkleinert man die Flamme nicht gleich, so erfolgt in der Regel eine Explosion. Die Zersetzung des Ammoniumnitrates gehört zu den exothermischen Reaktionen, d. h. sie entwickelt selbst Wärme, und zwar für 1 Mol. 20,000 cal. Diese addiert sich zu der direkt zugeführten und veranlaſst eine sehr plötzliche Zersetzung gröſserer Mengen von Salz.

Hiernach hat man, um die Darstellung des Stickoxyduls gefahrlos zu machen, folgendermaſsen zu verfahren. Zuerst trocknet man das Salz in einer Schale vorsichtig aus, dann bringt man es noch warm in die Retorte und erhitzt anfangs mit ganz kleiner Flamme, welche man allmählich steigert, bis die Zersetzung beginnt, und dreht dann die Flamme sofort wieder zurück, auch darf man die Operation nicht bis zur vollständigen Zersetzung der ganzen Salzmasse fortführen, weil sonst gegen das Ende leicht eine Überhitzung eintreten kann.

Was die zweite Frage betrifft, so konstatiert der Vf., daſs selbst sehr vorsichtig bereitetes und mit Ferrosulfat und Natronlauge gewaschenes Gas immer noch einen reizenden Geruch besitzt. Dieser rührt von einer Beimengung kleiner Quantitäten Untersalpetersäure her, welche sich trotz allen Waschens nicht entfernen läſst.

Bekanntlich ist es überhaupt sehr schwer, ein Gas von kleinen Mengen fremder Gase durch Waschen vollständig zu reinigen. Der Versuch hat gezeigt, dafs Stickoxydul, welches Blase für Blase durch drei mit Eisenvitriollösung gefüllte Flaschen geleitet worden war, nachher, wenn man es in einem Probiergläschen mit derselben Lösung schüttelte, immer noch einen Gehalt von Untersalpetersäure zeigte. Diese reinigende Wirkung übt auch ein 24 stündiges Verweilen in einem durch Wasser abgesperrten Gasometer aus. Wenn das Gas als Anästhetikum benutzt werden soll, darf es danach niemals in frischem Zustande angewendet werden. Einen weiteren Beweis für die Gegenwart von Untersalpetersäure erblickt der Vf. auch darin, dafs Zinkgasometer, die längere Zeit zum Aufbewahren des Gases gedient hatten, allmählich zerfressen wurden, da das sauer werdende Wasser das Metall angreift.

Endlich die dritte Frage beantwortet Vf. dadurch, dafs das Stickoxydul von Anfang an eine gewisse Menge von Sauerstoff und Stickstoff, welche bei seiner Zersetzung mit auftreten, enthält. Diese sind indes zu gering, um die anästhetische Wirkung des Gases zu beeinträchtigen. Nach längerem Aufbewahren über Wasser löst sich das Stickoxydul darin, und zwar in gröfserem Mafse, als die beiden anderen Gase, weil sein Löslichkeitskoeffizient höher ist. Demnach mufs mit der Zeit der prozentische Gehalt an Stickstoff und Sauerstoff zunehmen, und dadurch können allerdings die anästhetischen Wirkungen beeinträchtigt werden.

Der Vf. hat auch das *flüssige Stickoxydul*, welches zum Gebrauche für Zahnärzte neuerlich in gufseisernen Cylindern in den Handel kommt, geprüft. Er hat ein Präparat von DUFLOS in Paris und eins von BARTH in England untersucht. Beide enthielten kaum nachweisbare Spuren von Sauerstoff (Luft) und ebenso wenig nitrose Gase, sind also für die Verwendung in der zahnärztlichen Praxis durchaus geeignet. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **6**. 67—73.)

C. Kubierschky, *Über die Thiophosphorsäuren. Monothiophosphorsäure.* Das Natriumsalz derselben, $Na_3PSO_3 + 12H_2O$, ist bereits von WURTZ dargestellt und beschrieben worden. Es bildet sich durch Behandlung einer mäfsig konzentrierten Natronlauge mit Phosphorschwefelchlorid, $PSCl_3$. Vf. hat es auch erhalten, indem er in mäfsig konzentrierter Natronlauge allmählich gepulverten Fünffachschwefelphosphor im Verhältnisse von $6NaOH : P_2S_5$ eintrug. Er beschreibt weiter das Kalium-, Ammonium-, Magnesium- und Ammoniummagnesiumthiophosphat.

Dithiophosphorsäure. Diese, sowie deren Salze sind bisher unbekannt gewesen, abgesehen von einigen wenig untersuchten ätherauren Salzen. Dem Vf. gelang es, normale Dithiophosphate in ganz ähnlicher Weise zu erhalten, wie die Monothiophosphate, nämlich durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Alkalien, Schwefelalkalien, resp. Erdalkalien, Erdalkalienhydrosulfide und Magnesiumhydrosulfid. Am besten charakterisiert erwies sich auch hier wieder das Natriumsalz, das man verhältnismäfsig leicht ganz rein erhalten kann. Die Darstellung geschieht durch Auflösen von Phosphorpentasulfid in Natron- oder Schwefelnatriumlösung. Die näheren Umstände und Bedingungen, sowie die weitere Bearbeitung des Produktes finden sich im Originale angegeben. Es wurden dargestellt aufser Natriumdithiophat, $Na_3PS_2O_2 + 11H_2O$, noch das Kalium-, Ammonium-, Barium-, Calcium-, Magnesium- und Magnesiumammoniumdithiophosphat.

Trithiophosphorsäure. Zwar gelang es nicht, ein Trithiophosphat ganz rein zu isolieren, doch glaubt Vf. annehmen zu dürfen, dafs sich ein solches bei der Behandlung von NaSH mit P_2S_5 bildet. (Journ. prakt. Chem. **31**. 93—111. Ende Febr. Berlin.)

William H. Brewer, *Über das Schweben und Absetzen des Thons.* Der Vf. hat Versuche über das Absetzen feinster Thonteilchen in Flaschen gemacht, indem er diese zuerst mit den betreffenden Flüssigkeiten tüchtig umschüttelte und dann unter verschiedenen Beleuchtungstemperatur- und anderen Bedingungen hinstellte. Hierbei zeigten die verschiedenen Thonsorten bedeutende Unterschiede in ihrem Verhalten. Bei einigen, welche bis zu gleichmäfsiger Verteilung umgeschüttelt worden waren, wurde die Trübung vom Boden bis zur Oberfläche allmählich und regelmäfsig weniger dicht, und die Flüssigkeit wurde allmählich klarer, bis sie so klar war, wie natürliches Wasser. In der Regel aber, und zwar bei der grofsen Mehrzahl der Thone in hinreichend reinem Wasser, erfolgte das Absetzen ganz anders: Nach einiger Zeit, wenigen Stunden oder Tagen, lagert sich das suspendierte Material in Schichten ab, welche je nach den verschiedenen Graden der Trübung der Flüssigkeit mehr oder weniger deutlich sind. Bald sind es nur zwei oder drei von diesen Schichten, die man sieht, bald sind es sechs oder acht; die Zahl hängt zum Teil ab von der Zusammensetzung und der Feinheit des untersuchten Materials, zum Teil von der Anwesenheit irgend welcher gelösten Substanzen im Wasser, mit Ausnahme des Thones, zum Teil von der Temperatur. Einige von diesen Schichtungen können sehr deutlich, andere undeutlich und nur bei der besten Beleuchtung sichtbar sein; einige sind scharf begrenzt, andere uneben mit undeutlichen Trennungslinien. Einige, die bei der

einen Temperatur undeutlich sind, werden scharf und bestimmt begrenzt, wenn die Temperatur langsam um wenige Grade erhöht oder erniedrigt wird; oder scharf begrenzte Schichten bei einer Temperatur werden erst neblig und verschwinden dann bei einer höheren oder tieferen Temperatur. Zuweilen löst sich nach einer Temperaturänderung eine gleichmäfsige Schicht in mehrere deutliche Schichten auf, welche so lange deutlich bleiben, als die Temperatur entsprechend ist, und wieder verschwinden und homogen werden bei einer andern Temperatur.

Die verschiedenen Schichten, welche einen ungleichen Grad von Undurchsichtigkeit haben, setzen sich mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten zu Boden, und wenn die Temperatur nahezu konstant und das Gefäfs in Ruhe gehalten wird, wird ihre Zahl immer kleiner wegen des schnelleren Absetzens der tieferen und schwereren Schichten. Die leichteren setzen sich in der Regel sehr langsam zu Boden, oft nur 1 mm pro Tag, manche sogar weniger als die Hälfte davon, und infolge davon kann jede Ursache, z. B. eine Temperaturänderung, welche auch nur sehr schwache Strömungen erzeugt, das schliefsliche Klären verzögern und selbst gänzlich verhindern.

Wenn das Gefäfs in Ruhe gehalten wird bei möglichst konstanter Temperatur, dann wird die Flüssigkeit schliefslich ganz opalisierend. Diese Opaleszenz wird mit der Zeit allmählich schwächer wegen des Untersinkens eines Teils der suspendierten Stoffe, und wenn das Wasser eine hinreichende Menge (die noch sehr winzig sein kann) bestimmter Salze in Lösung enthält, so wird es klar, d. h. für das unbewaffnete Auge in gewöhnlichem Tageslicht, so klar wie das klarste, natürliche Wasser. Wenn aber das Wasser keine Stoffe in Lösung enthält (aufser Thon), dann hört das Schwächerwerden der Opaleszenz nach einiger Zeit auf, bald nach wenigen Wochen, bald nach zwei oder drei Jahren, und die Flüssigkeit wird durch weiteres Stehen nicht klarer. Der Grad der erreichten Opaleszenz änderte sich mit Änderung der Temperatur. Einige untersuchte, stark eisenhaltige Thone, deren letzten Suspensionen bernsteinfarbig waren, änderten sich ganz deutlich und entschieden vom Sommer zum Winter in einem Gefäfs, welches Zimmertemperatur hatte. In reinem Wasser ist das Niedersinken wahrscheinlich niemals vollständig. Einige Proben, welche nun mehr als sieben Jahre still stehen und jetzt noch deutlich opalisierend sind, sind in den letzten vier Jahren nicht klarer geworden.

Bei Anwesenheit von Mineralsäuren und verschiedener Salze ist das Verhalten des schwebenden Thons ein sehr verschiedenes. Wenn eine kleine Menge von Mineralsäuren oder etwas Salz schlammigem Wasser zugesetzt wird, dann bilden sich die beschriebenen Schichten entweder überhaupt nicht, oder in geringerer Zahl und setzen sich schneller ab. Wenn die Menge des gelösten Materials hinreichend ist, gerinnt der Thon oder wird flockig und fällt sofort zu Boden. Wenn nun die klare, salzige oder saure Flüssigkeit vom Bodensatz abgehoben, eine gleiche Menge destillierten Wassers zugesetzt und der Schlamm wiederum durch Schütteln gleichmäfsig verteilt wird, so kann man den Thon wieder sich absetzen lassen, die klare Flüssigkeit abgiefsen und diesen Prozefs immer immer wiederholen, wobei der Salz-, resp. Säuregehalt der Flüssigkeit immer geringer wird bei jeder Verdünnung; man kann so das Verhalten derselben Thonmenge in Lösungen von verschiedenen Stärkegraden studieren und durch Wiederholung mit demselben Thon in demselben Gefäfs durch eine lange Zeitperiode kann man die Bedingungen nachahmen, welche bei der Erosion und dem Transport von Schlamm in Flüssen und bei seiner schliefslichen Ablagerung im Meere statthaben.

Derartige Versuche haben im allgemeinen ergeben, dafs je salzhaltiger das tragende Wasser ist, desto schneller die Abscheidung erfolgt, aber die Schnelligkeit des Niederschlages ist nicht direkt proportional der Menge der gelösten Salze. Reduziert man den Salzgehalt um die Hälfte, so wird die Zeit des Niederschlages nicht verdoppelt, der Niederschlag bleibt vielmehr verhältnismäfsig schnell, bis die Lösung sehr schwach ist. Bei einigen Thonen ist der Niederschlag in 30 Minuten ebenso vollständig im Meerwasser, wie im destillierten Wasser in 30 Monaten. Dieses vollständige Niederschlagen bezieht sich auf das schliefsliche Klarwerden der Flüssigkeit und nicht auf die Schnelligkeit der Ablagerung der ersten und schwereren Teile.

Die Versuche sind überzeugender, wenn sie mit Säuren gemacht werden, die intensiver wirken als die Salze. Die successiven Erscheinungen sind in ihrem Wesen ähnlich und nur dem Grade nach verschieden; die letzten Änderungen sind schneller, und das schliefsliche Suspendiertbleiben ist überraschender. Beginnt man z. B. mit einer starken Lösung von Schwefel-, Salpeter- oder Chlorwasserstoffsäure und verdünnt in oben beschriebener Weise wiederholt, dann ist das Flockigwerden und Niederschlagen des suspendierten Materials fast gleich schnell bei mehreren successiven Verdünnungen, und die Schichtungen in den Suspensionen erscheinen nur, wenn das Mengenverhältnis der freien Säure gering geworden, und mit ihrem Auftreten wird auch das Niederschlagen bedeutend langsamer. Endlich, und dieser Punkt wird etwas plötzlich erreicht, ist das Verhalten wie

im destillierten Wasser: aus dem suspendierten Material haben sich viele Schichtungen gebildet; das Niedersinken all dieser ist sehr langsam, und das vollständige Klarwerden ist unendlich hinausgeschoben.

Das Verhalten dieser feineren, schwebenden Massen ist analog dem eines Colloids. Die Verteilung durch das Wasser ist gleich dem eines Colloids, und wenn die feineren Teilchen langsam und bei niedriger Temperatur eingedampft werden, sind sie zunächst sehr massig und in ihrem Aussehen colloidal; dann aber schrumpfen sie beim Trocknen ungeheuer zu einer Masse, die einigen organischen Colloiden merkwürdig ähnlich ist. Wenn der Thon nicht eigentlich colloidal ist, so ist er sicherlich den Colloiden ziemlich gleich und sein Verhalten zum Wasser sehr ähnlich.

Das Weiterführen der Versuche hat ferner folgende Schlufsfolgerungen ergeben: Die Thone bilden wahrscheinlich eine Reihe von wasserhaltigen Silikaten, welche verschiedene Mengen von Wasser gebunden enthalten und verschiedene Eigenschaften haben, soweit es sich um ihr Verhalten zum Wasser handelt. Einige von ihnen schwellen im Wasser (so wie gekochte Stärke es thut) stärker an, als andere und sind in demselben mit verschiedener Leichtigkeit diffundierbar; diese Diffusion ist zum Teil wenigstens analog der der Colloide in Wasser; die in den Suspensionen beobachteten Schichtungen repräsentieren Glieder dieser Reihe chemischer Verbindungen, welche die verschiedenen Mengen des verbundenen Wassers sehr schwach festhalten und nur unter sehr beschränkter Breite von Umständen beständig sind. Sie werden zerstört oder verändert durch die Gegenwart von Säuren, Salzen und verschiedenen anderen Verbindungen und sind nur beständig unter gewissen Temperaturbedingungen, indem einige existieren können bei einer Temperatur, und in andere umgewandelt oder zerstört werden bei anderen Temperaturen.

Die besondere Tragweite dieser Versuche und die Schlufsfolgerungen für bestimmte geologische Erscheinungen, namentlich den Transport des suspendierten Schlammes und die Bildung von Barren und Deltas, will der Vf. in einer späteren Arbeit behandeln. (Sill. Amer. Journ. [3.] **29.** 1. Januar 1885; Ntf. **18.** 91—93.)

P. T. Cleve, *Untersuchungen über das Samarium.* Der Vf. beschreibt die Darstellung des Samariums, seine Untersuchungen zur Bestimmung des Atomgewichtes (150,021) und eine grofse Anzahl von Salzen desselben, welche er dargestellt und analysiert hat. (Bull. Paris. **43.** 162—72. 20. Febr.)

Lecoq de Boisbaudran, *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Oxyde des Ceriums und Thoriums.* (C. r. **100.** 605—607. [2.*] März.)

Lecoq de Boisbaudran, *Berichtigung einer früheren Mitteilung über das Spektrum des Samariums.* (C. r. **100.** 607. [2.*] März.)

G. André, *Über einige basische und ammoniakalische Nitrate.* Ammoniakalisches Zinknitrat $ZnNO_6$, $2NH_3$, $^3/_2HO$, basisches ammoniakalisches Zinknitrat $3NO_5$, $13ZnO$, $2NH_3$, $18HO$, basisches Bleinitrat NO_5, $3PbO$, $4HO$. (C. r. **100.** 639—41. [2.] März.)

S. M. Jörgensen, *Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen.* IV. Über die *Roseokobaltsalze.* Roseokobaltnitrat, $(Co_2.10NH_3.2OH).6NO_5$; Roseokobaltnitratsulfat, $(Co_2.10NH_3.2OH_2).2NO_5.2SO_4$; Roseokobaltnitratplatinchlorid, $(Co_2.10NH_3.2OH_2).2NO_5.2PtCl_6.2H_2O$; Roseokobaltchlorid, $(Co_2.10NH_3.2OH_2).Cl_6$; Roseokobaltplatinchlorid, a. $(Co_2.10NH_3.2OH_2).3PtCl_6.6H_2O$; b. $(Co_2.10NH_3.2OH)Cl_2.2PtCl_4.H_2O$; c. $(Co_2.10NH_3.2OH_2)Cl_4.PtCl_6.2H_2O$; Roseokobaltquecksilberchlorid, a. $(Co_2.10NH_3.2OH_2)Cl_4.2HgCl_2$; b. $(Co_2.10NH_3.2OH)_2.6HgCl_2.2H_2O$; Roseokobaltbromid, $(Co_2.10NH_3.2OH_2).Br_6$; Roseokobaltbromidsulfat, $(Co_2.10NH_3.2OH_2).Br_2.2SO_4$; Roseokobaltplatinbromid, a. $(Co_2.10NH_3.2OH_2).Br_2.2PtBr_6.2H_2O$; b. $(Co_2.10NH_3.2OH_2).3PtBr_6.4H_2O$; Roseokobaltjodid, $(Co_2.10NH_3.2OH_2).J_6$; Roseokobaltsulfat, a. saures: $3[(Co_2.10NH_3.2OH_2).6SO_4H].(Co_2.10NH_3.2OH_2).3SO_4.3H_2O$; b. normales: $(Co_2.10NH_3.2OH_2).3SO_4.3H_2O$; Roseokobaltsulfatplatinchlorid, $(Co_2.10NH_3.2OH_2).2SO_4.PtCl_6$; Roseokobaltsulfatgoldchlorid, $(Co_2.10NH_3.2OH_2).2SO_4.2AuCl_4$; Roseokobaltsulfatgoldbromid, $(Co_2.10NH_3.2OH_2).2SO_4.2AuBr_4$; Roseokobaltorthophosphate, a. basisches: $(Co_2.10NH_3.2OH_2).OH_2.2PO_4H.2H_2O$; b. $^2/_3$gesättigtes: $(Co_2.10NH_3.2OH_2).3PO_4H.4H_2O$; Roseokobaltpyrophosphate, a. Natriumroseokobaltpyrophosphat; $(Co_2.10NH_3.2OH_2).2P_2O_7Na.23H_2O$; b. normales Pyrophosphat: $2(Co_2.10NH_3.2OH_2).3P_2O_7.12H_2O$. Roseokobaltoxalat, $(Co_2.10NH_3.2OH_2).3C_2O_4.4H_2O$; Roseokobaltkobaltidcyanid, $(Co_2.10NH_3.2OH_2).CO_2Cy_{12}$. (Journ. pr. Chem. **31.** 49—93. Ende Febr. [3. Jan.] Kopenhagen).

Max Müller, *Über den Goldpurpur.* Die in dieser Arbeit mitgeteilten Versuche haben dargethan, dafs das Gold nicht nur die Zinnsäure, sondern auch andere Körper rot zu färben vermag. Der chemische Charakter dieser Substanzen influiert die Rotfärbung kaum, denn der Purpur gelang auf Basen, Säuren und Salzen. Die Entwicklung der roten Farbe konnte auf die verschiedenste Weise erfolgen. Teils auf wässerigem Wege, in der Kälte oder in der Wärme, teils durch Glühen in atmosphärischer Luft oder reduzierenden Gasen. Sowohl das Verhalten der verschiedenen Purpure, als auch die Art und Weise ihrer Herstellung rechtfertigen den Schlufs, dafs die rote Farbe

durch keine Verbindung des Goldes, sondern durch metallisches Gold selbst bedingt ist. Die Annahme einer roten allotropischen Modifikation des Goldes kann nicht aufrecht erhalten werden, wenn man erwägt, unter welch verschiedenen Verhältnissen die Purpure zu erhalten sind. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dafs das Gold in zartester Verteilung durchsichtig ist, und dafs es nur die roten Lichtstrahlen hindurchläfst.

Die viel diskutierte Frage über die Konstitution des CASSIUS'schen Purpurs dürfte durch die mitgeteilten Resultate wohl als gelöst zu betrachten sein. Es liegt nun nahe, die Untersuchungen auf andere Metalle auszudehnen, um zu konstatieren, in welcher Weise dieselben in feiner Verteilung weifse Substrate zu färben vermögen. Ganz besonders müssen in dieser Beziehung Kupfer und Silber berücksichtigt werden, von denen man aus den EBELL'schen Versuchen weifs, dafs sie, vom Glase gelöst, dasselbe rot, resp. gelb färben. In dieser Richtung ist Vf. schon zu beachtenswerten Resultaten gekommen, welche später veröffentlicht werden sollen. (Journ. pr. Chem. **30**. 252—79. Dez. 1884. Braunschweig.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

O. Löw, *Über den verschiedenen Resistenzgrad im Protoplasma.* (PFLÜGER's Arch. **35**. 509—16.)

Er. Guignet, *Extraktion des grünen Farbstoffes der Blätter.* Verbindungen des Chlorophylls. Das in bekannter Weise isolierte Chlorophyll ist leicht löslich in Alkohol, Benzin und Petroleumäther. Gleichwohl geben die grünen, sowie die getrockneten Blätter an Petroleumäther kein Chlorophyll ab, sondern nur ein Gemenge von gelben und farblosen Substanzen. Dies erklärt sich vielleicht dadurch, dafs sich das Chlorophyll in Hüllen eingeschlossen findet, welche in Petroleumäther unlöslich, dagegen in Alkohol löslich sind. In der That erhält man aus getrockneten und pulverisierten Blättern, wenn man sie mit warmem Alkohol von 95 p. c. behandelt, eine tief dunkelgrün gefärbte Lösung. In einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz scheidet sich aus dieser Lösung ein reichlicher Niederschlag von farblosen und gelblichen Substanzen ab, welche in Petroleumäther unlöslich sind: dies ist wahrscheinlich die mehr oder weniger komplexe Substanz, welche die Hüllen der Chlorophyllkörner bildet. Was zur Bestätigung dieser Ansicht dient, ist der Umstand, dafs die getrockneten und pulverisierten Blätter, wenn man sie mit Petroleumäther erschöpft, zuletzt ein wenig Chlorophyll an dieses Lösungsmittel abgeben, weil die Hüllen, obgleich sehr wenig löslich, zuletzt doch durch grofse Mengen Petroleumäther etwas angegriffen werden. Andererseits geben die kleinsten Chlorophyllkörner in den Blättern ein wenig des grünen Farbstoffes an Petroleumäther ab, wahrscheinlich weil sie von keinen Widerstand leistenden Hüllen umgeben sind. Man kann dies leicht konstatieren, wenn man Spinatblätter mit destilliertem Wasser zerreibt und die Flüssigkeit durch ein feines Sieb fliefsen läfst; hierbei gehen einige feine Chlorophyllkörner mit durch und setzen sich nach 24 Stunden ab. Sie geben nach dem Austrocknen mit Petroleumäther eine grüne Lösung.

Das Chlorophyll ist gegen verdünnte Säuren, ja selbst gegen Wasser sehr unbeständig. Gieſst man eine konzentrierte alkoholische Lösung desselben auf Wasser, so wird es durch Diffusion gefällt, aber nur in Form brauner Flocken, welche vollständig verändert erscheinen. Ersetzt man das Wasser durch fünfzigprozentigen Alkohol, so fällt das Chlorophyll in dunkelgrünen Flocken nieder, allein das so erhaltene Produkt ist sehr unrein. Im Gegenteil ist das Chlorophyll bei Gegenwart von Basen sehr beständig; es verhält sich wie eine wirkliche Säure. Mit verschiedenen Basen giebt es salzartige Verbindungen. Das Kalium- und Natriumsalz sind in Wasser sehr löslich, das Bleisalz unlöslich; jene sind in absolutem Alkohol und Petroleumäther unlöslich.

In folgender Weise läfst sich die Verbindung des Chlorophylls mit dem Natron leicht erhalten. Ein konzentriertes alkoholisches Dekokt von grünen Blättern wird, nachdem es zuvor durch Abkühlen und Filtrieren bei —10° gereinigt wurde, mit seinem zehnfachen Volum Petroleumäther geschüttelt. Hierauf setzt man allmählich ein dem Alkohol gleiches Volum Wasser zu. Das in schwachem Alkohol unlösliche Chlorophyll bleibt in Petroleumäther mit dunkelgrüner Farbe gelöst und kann aus dieser Lösung leicht abgeschieden werden. Der Alkohol hält eine gelbe Substanz, Gerbstoffe, verschiedene Salze etc. zurück. Der Lösung in Petroleumäther setzt man eine Lösung von Natron in 95 prozentigem Alkohol hinzu und schüttelt stark; das Chlorophyll scheidet sich in seiner Verbindung mit Natron ab. Diese Verbindung ist so dunkelgrün, dafs sie fast schwarz erscheint. Sie bleibt in der kleinen Menge Wasser, welche der Alkohol enthält, gelöst. Der Petroleumäther hält mehrere gelbe und farblose Substanzen zurück. Um das Natronsalz zu reinigen, braucht man es nur mehrmals mit absolutem Alkohol zu waschen, welcher das überschüssige Natron entfernt. Man löst dann das Natronsalz wieder in einer

kleinen Menge Wasser. Dieses Salz enthält jedenfalls unverändertes Chlorophyll, denn es giebt im Spektroskop dieselben Absorptionsbanden, wie das Chlorophyll, aber man muſs viel Wasser zusetzen, damit die Lösung für die Beobachtung hinreichend durchsichtig wird.

Die Verbindung des Chlorophylls mit dem Natron wird durch Wasser nicht zersetzt, selbst nicht in der Wärme, und hieraus erklärt sich, daſs die Blätter an eine schwache Natronlösung Chlorophyll abgeben, besonders beim Erwärmen. Versetzt man die Lösung des Natronsalzes mit Bleiacetat, so erhält man einen dunkelgrünen Niederschlag eines Bleisalzes. Mit Calcium-, Barium- und Aluminiumsalzen entstehen ähnliche Salze. Verschiedene Chemiker haben bereits Chlorophyllacke (Verbindungen von Chlorophyll mit Bleioxyd oder Thonerde) hergestellt, aber man erhält die Verbindungen dieser Art reiner, wenn man von dem Natriumsalze ausgeht.

Um das letztere in krystallinischem Zustande zu erhalten, erschöpft man seine wässerige Lösung mit Alkohol und läſst unter einer Glocke über Kalk verdunsten. Hierdurch wird nur der Wasserdampf absorbiert. Der Alkohol konzentriert sich mehr und mehr, und zuletzt scheiden sich dunkelgrüne, fast schwarz erscheinende Nadeln ab. Diese sind in Wasser löslich und zeigen alle Eigenschaften einer bestimmten chemischen Verbindung.

Zu den vorstehenden Versuchen wurden Spinatblätter benutzt, welche man entweder bei 50° oder im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur trocknete. Man erhält fast dieselben Resultate: 1. Wenn man die frischen Blätter mehrmals mit siedendem Wasser, welches mit $^1/_2$ p. c. Natron versetzt ist, behandelt, den Rückstand stark preſst und mit Alkohol von 95 p. c. extrahiert; 2. wenn man die getrockneten Blätter zuerst mit Petroleumäther erschöpft; dies ist sogar vorzuziehen, denn es wird dadurch die Behandlung sehr erleichtert, und die erhaltenen Produkte sind reiner.

Epheublätter sind ebenfalls zur Extraktion des Chlorophylls geeignet, allein es ist fast unmöglich, sie ohne Veränderung zu trocknen, und deshalb erhält man immer fremde Substanzen beigemischt. (C. r. **100**. 434—37. [16.*] Febr.)

Balland, *Untersuchungen über das Mehl.* (Schluſs.) IV. Verteilung von Holzfaser, Fett und Kleber. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **11**. 74—80. 15. Jan.)

A. Jorissen, *Untersuchung über die Bildung von Cyanwasserstoffsäure im Pflanzenreiche.* Die zu untersuchenden Gewächse wurden zerkleinert, in einem Ballon mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure übergossen und mit Wasserdampf destilliert. Bekanntlich geben bei dieser Behandlung die bitteren Mandeln, die Kerne der Birnen, Äpfel, Quitten, Pflaumen und Kirschen, sowie die Samen der Wicke und des Ricinus ein blausäurehaltiges Destillat. Die Substanz, welche die Bildung der Blausäure veranlaſst, findet sich auch in den Schöſslingen und der Rinde verschiedener Pflanzenarten aus der Familie der Rosaceen, in mehreren Arten der Gattungen Sorbus, Amygdalus, Prunus und Spiraea, in Amylanchier vulgaris, Crataegus oxyacantha und Rhamnus frangula. Ferner in den Knollen von Manihot utilissima. Endlich gehören, wie Flückiger in der neuesten Ausgabe seiner Pharmakognosie des Pflanzenreiches (**83**. 954) angiebt, noch die Samen einer Sapatacee aus Südamerika, der Lucuma mammosa, die von Chardinia Xeranthemoides aus der Familie der Compositen, der Früchte von Xymenia americana aus der Familie der Folacineen und der Saft von Ibomea dissecta, einer Convolvulacee von Trinidad.

Nach des Vf's. Untersuchungen geben ein blausäurehaltiges Derivat ferner: die jungen, im Frühling gesammelten Schöſslinge von Arum maculatum und von Ribes aureum, die blühenden Pflanzen von Aquilegia vulgaris und von Poa aquatica. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **11**. 286—87.)

A. G. Griffiths, *Über die Anwendung des Eisensulfates in der Agrikultur.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 46—56. Jan.; C.-Bl. 1885. 67.)

Clifford Richardson, *Über die chemische Veränderung des Grünfutters beim Aufbewahren in Mieten.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 80–90. Jan.; C.-Bl. 1885. 67.)

Jac. G. Otto, *Über den Gehalt des Blutes an Zucker und reduzierender Substanz unter verschiedenen Umständen.* Die wesentlichsten Resultate der vorliegenden Untersuchungen über das Verhalten des Blutzuckers sind:

1. Normales Blut enthält auſser Zucker konstant eine *andere gärungsunfähige Substanz, welche reduzierend wirkt.* 2. *Arterielles* Blut ist etwas *zuckerreicher als venöses.* Der Gesamtgehalt an reduzierender Substanz ist dagegen in den untersuchten Arterien und Venen gleich, so daſs der Unterschied des Zuckergehaltes von einem Mehrgehalte der nicht gärungsfähigen, reduzierenden Substanz in den Venen herrührt. 3. Der Blutzucker findet sich wahrscheinlich nur im Plasma, weshalb eine Zuckerbestimmung in dem Gesamtblute und eine im Plasma wird benutzt werden können, um den Gehalt des Blutes an feuchten Blutkörperchen und Plasma zu finden. 4. Nach Aderlassen ist der Gehalt

des Blutes an Zucker so ziemlich unverändert, während die Gesamtmenge reduzierender Substanz gröfser als vor dem Blutverluste, auf grund eines relativ nicht unbedeutenden Zuwachses der nicht gärungsfähigen reduzierenden Substanz ist. 5. In der Morphium-, Chloral- und Chloroformnarkose war der Gehalt des Blutes an reduzierender Substanz ziemlich bedeutend gesteigert: Während der Morphium- und Chloroformnarkose traf dieser Zuwachs sowohl die wirkliche Zuckermenge, als auch den Gehalt an nicht gärungsfähiger reduzierender Substanz, während der Chloroformnarkose dagegen nur die letztgenannte. 6. Der Zuckergehalt des Blutes war in einem Versuche nicht merklich verschieden bei der Mutter und bei dem neugeborenen Jungen. 7. Während der Inanition, wenn dieselbe nicht zu lange fortgesetzt wird, ist der Gesamtgehalt des Blutes an Zucker im wesentlichen unverändert, vielleicht sogar in der ersten Zeit ein wenig gesteigert. Dagegen zeigt sich der Unterschied den normalen Verhältnissen gegenüber darin, dafs das Venenblut während der Inanition reicher, oder jedenfalls gleich reich an Zucker, wie das Arterienblut ist, was nicht Änderungen in der Menge der nicht gärungsfähigen, reduzierenden Substanzen zugeschrieben werden kann. (PFLÜG. Arch. **35**. 467—96. Physiolog. Institut Christiania.)

Franz Hofmeister, *Untersuchungen über Resorption und Assimilation der Nährstoffe.* (Erste Mitteilung.) Vorliegende Abhandlung bildet eine zusammenhängende Darstellung über die Versuche, welche der Vf. über die Resorptions- und Assimilationsvorgänge des Peptons angestellt und zum Teil schon veröffentlicht hat (**81**. 506; **82**. 249.)

Im ersten Abschnitte spricht sich der Vf. *„über den cellulären und extracellulären Transport der Nährstoffe“* aus, wobei er der Kürze halber jene Art der Zufuhr der Nährstoffe, welche der Mithilfe geformter Elemente nicht entraten kann, als „cellulären Transport“ bezeichnet. Erfolgt die Zufuhr in der vom Vf. geschilderten Weise ohne Mitwirkung zelliger Elemente, so stellt dies einen „extracellulären Transport“ her.

In einem zweiten Abschnitte werden *„die Schicksale des im Darme aufgenommenen Peptons bis zu seinem Verschwinden“* verfolgt. Die Resorption und Assimilation des Peptons erfolgt nach dem vom Vf. Mitgeteilten nicht nach einem einfachen Schema.

Ein Teil wird bereits in der Darmschleimhaut verändert und wird in assimilierter Form den Geweben zugeführt. Der andere Teil gelangt unverändert ins Blut und verläfst es erst beim Durchtritte desselben durch die Gewebe. Das verdaute Eiweifs kommt sonach bei der Ernährung unter zwei Formen zur Verwendung, als assimiliertes und als unverändertes Pepton. In welchem Sinne und Mafse dieser Erscheinung Bedeutung zukommt, ist zur Zeit einer befriedigenden Erörterung unzugänglich. Soviel steht fest, dafs die Zufuhr des assimilierten Peptons zu den Geweben eine Form von cellulärem Transport darstellt, während es betreffs des unveränderten Peptons vorläufig fraglich bleibt, ob sein Transport im Blute cellulär oder extracellulär vor sich geht. Bevor die Beantwortung dieser Frage erfolgt, ist die Rolle zu beleuchten, welche die Lymphzellen des Blutes und des adenoiden Gewebes in der Darmschleimhaut bei der Bindung und Assimilation des Peptons spielen, worüber einstweilen Vf. kurz das Folgende berichtet.

1. Das im Blute zirkulierende Pepton befindet sich darin nicht in freiem Zustande, sondern ist an Zellen gebunden. Sein Transport erfolgt sonach cellulär. — 2. In dem adenoiden Gewebe der Darmschleimhaut, namentlich in den Plaques, findet bei gut genährten Tieren eine lebhafte Zellenproliferation statt. Die Zahl der dem Beobachter aufstofsenden Kernteilungsfiguren in den Follikeln, wie auch der Gehalt der von ihnen abführenden Lymphgefäfse an jungen Zellen, steht in einem unverkennbaren Abhängigkeitsverhältnis zu der Nahrungszufuhr. — 3. Da die Lymphzellen des adenoiden Gewebes sehr arm an Protoplasma sind und fast nur aus Kernsubstanz bestehen, so mufs der Ansatz von verdautem Eiweifs an dieser Stelle vorzugsweise in Form von Kernsubstanz erfolgen. Es ist wohl in dieser Richtung nach Vf. nicht ohne Bedeutung, dafs es nach seinen Erfahrungen in einfacher Weise gelingt, Pepton und Hemialbumose in Körper überzuführen, die sowohl nach ihrer Zusammensetzung, wie auch nach ihrem Verhalten zu Reagenzien und Tinktionsmittel den „Nucleïnen“ zugezählt werden müssen. Vf. glaubt, die Neubildung von Lymphzellen, wie sie in der Darmschleimhaut so reichlich erfolgt, als den morphologischen Ausdruck der zu grunde liegenden chemischen Assimilationsvorgänge bezeichnen zu können. (Arch. f. exper. Patholog. u. Pharmakol. **19**. 1—33. Prag.)

O. Nasse, *Über Synthesen im tierischen Organismus.* In einem Vortrage der naturforschenden Gesellschaft zu Rostock hat der Vf. früher die Ansicht geäufsert, dafs die einzigen, wirklich fafslichen chemischen Verbindungen, welche die lebenden Naturprodukte von den leblosen unterscheiden, die Fermente, oder allgemeiner gesagt, fermentartigen Stoffe seien, Stoffe, begabt mit der bis jetzt unerklärlichen Fähigkeit, unter gewissen Bedingungen, ähnlich der Wärme, die Zersetzungen anderer Atomkomplexe zu veranlassen, und weiter, dafs die Zersetzungen in den Organismen an die Thätigkeit solcher, zum Teil übrigens noch vollkommen hypothetischer, d. h. noch nicht als chemische Individuen

isolierter Fermente gebunden seien. Betreffs der neben den Zersetzungen in den tierischen Organismen stattfindenden synthetischen Vorgänge war darauf hingewiesen worden, daſs zwischen den Zersetzungen und den Synthesen ein gewisser Zusammenhang bestehe, welcher sich unter anderem darin bekunde, daſs bei Anwesenheit von manchen fremden Molekülen, wie z. B. von Chinin, beide Vorgänge geschädigt werden können. Der Zusammenhang ist aber, wie Vf. in einem zweiten späteren Vortrage berichtet, weit inniger; wie die Zersetzungen, so sind auch die Synthesen eine Funktion der Fermente, die Synthesen übrigens nur in den chlorophyllfreien Organismen oder Teilen derselben. Zu diesem Satze wird man mit Notwendigkeit geführt, wenn man überlegt, unter welchen Bedingungen überhaupt Synthesen von wirklichen Atomverbindungen, nicht von Molekularverbindungen zustande kommen. Es muſs mindestens der eine der Komponenten der neuen Verbindung — der Einfachheit wegen sei angenommen, es handelte sich stets nur um zwei Komponenten oder Paarlinge, die natürlich beide gesättigte Verbindungen sind — eine derartige Lockerung des Zusammenhangs seiner Atome erfahren, daſs der andere sich mit ihm unter Sättigung von Atomaffinitäten verbinden kann. Ob die Lockerung der Atome in dem zweiten Molekül auch gleichzeitig mit der in dem ersten oder erst sekundär geschieht, sowie ob bei der Vereinigung sich ein oder mehrere Atomkomplexe abspalten, ist für den ganzen Vorgang gleichgültig. In den Laboratorien dient zu einer solchen Lockerung des Zusammenhanges der Atome in den meisten Fällen die Wärme, in den Organismen genügt indessen diese allein erfahrungsgemäſs nicht; bevor man nun eine neue Hypothese macht über die Kräfte, welche den Zusammenhang der Atome lockern, liegt es am nächsten, anzunehmen, daſs die bekannten, wenn auch noch so hypothetischen Kräfte, die Fermente nämlich, welche, wie bereits erwähnt wurde, ähnlich der Wärme wirkend Verbindungen zerlegen, also vorher auch zu lockern vermögen, bei den Synthesen im Spiele sind.

Es gelingt aber auch, den Beweis zu führen, daſs mit Hilfe von Fermenten sich Atomkomplexe vereinigen, die ohne diese sich zu vereinigen nicht imstande sind. So lassen sich insbesondere leicht Ätherschwefelsäuren erzeugen. Am geeignetsten für solche Synthesen erschien Arbutin, das Glykosid der Folia uvae ursi, das durch das Ferment Emulsin unter Aufnahme von Wasser in Traubenzucker und Hydrochinon gespalten wird. Die beiden letzteren Körper sind im Momente der Spaltung des Arbutinmoleküls, vor der Verbindung des einen mit einem Atom Wasserstoff, und des anderen mit Hydroxyl gewissermaſsen im status nascens — von Molekülanfängen könnte man reden — in einem Zustand der Lockerung ihrer Atome, wie sie ein Ferment bei jedem einzelnen hervorbringen würde. Daſs der Versuch der Synthese nicht direkt mit einem Ferment, welches das zur Synthese zu verwendende Hydrochinonmolekül lockert, angestellt worden ist, hat einen rein äuſseren Grund, nämlich den, daſs ein solches Ferment zur Zeit noch nicht bekannt ist. Wenn man nun Arbutin in verdünnter wässeriger Lösung von Natriumsulfat mit Emulsin digeriert, nach einiger Zeit durch Erhitzen die Wirkung des Fermentes unterbricht und die Sulfate mit Bariumchlorid ausfällt, so erhält man beim Kochen des vollständig klaren Filtrates mit Salzsäure sehr bald einen neuen Niederschlag von Bariumsulfat, der nur von Zerlegung der während der Digestion gebildeten Hydrochinonschwefelsäure herrühren kann. Die Versuche können miſslingen, wenn die Menge des Fermentes zu gering ist, da ja begreiflicherweise immer nur kleine Mengen von Ätherschwefelsäure gebildet werden, die meisten frei werdenden Hydrochinonanfänge sich nebst Zuckeranfängen mit Hilfe von Wasser zu vollkommenen Molekülen schlieſsen, sozusagen der Schwefelsäure entschlüpfen.

Zweifellos bildet sich im Tierkörper die nach dem Genusse von Arbutin im Harn auftretende Hydrochinonschwefelsäure auf die gleiche Weise, und man wird auch sicher dahin kommen, den fremdartigen Stoff, der das Arbutinmolekül, wie das Emulsin, lockert und spaltet, aus den tierischen Organen, in welchen die Synthese vor sich geht, zu isolieren. Andererseits gelingt es auch, extra corpus während der Spaltung eines Atomkomplexes durch ein Ferment bei genügender Sauerstoffzufuhr — am besten bei Digerieren von Blut und häufigem Schütteln mit Luft — die Paarlinge teilweise ebenso zu oxydieren, wie sie im Tierkörper oxydiert werden. (Biolog. Centralbl. **4**. 665—66. Rostock.)

Carl Genth, *Über den Modus der Harnstoffausscheidung beim Menschen.* (PFLÜGER's Archiv. **35**. 581—97. Langenschwalbach.)

T. Lauder Brunton, *Über die physiologische Wirkung von Brucin und Bromstrychnin.* Der Unterschied zwischen den Wirkungen des Brucins und Strychnins scheint mehr ein gradueller, als ein spezifischer zu sein und hauptsächlich durch die leichtere Elimination des Brucins bewirkt zu werden. Wie Strychnin so tötet auch Brucin durch Krämpfe und nicht durch Paralyse, und ähnlich dem Curare ist es unschädlich, wenn es in den Magen gebracht, dagegen sehr schädlich, wenn es unter die Haut gespritzt wird. Brom-

strychnin ist in seiner physiologischen Wirkung dem Strychnin sehr ähnlich. (Chem. N. **51**. 47. 23. [15.] Jan. London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **47**. 143—44. März.)

O. Löw, *Über die Giftwirkung des Hydroxylamins, verglichen mit der von anderen Substanzen.* Die Versuche erstreckten sich auf Keimlinge und Samen, auf Pilze (Schimmel und Bakterien), Diatomeen, Infusorien und niedere Wassertiere. Es zeigte sich, dafs das Hydroxylamin ein „Gift in des Wortes allgemeinster Bedeutung" ist, dafs es der Lebensbewegung in jedwedem Lebewesen sehr feindlich gegenübersteht, und zwar auch in gänzlich neutralen Lösungen. Ohne Zweifel greift es direkt in jene die Lebensbewegung bedingende Atomgruppierung des lebendigen Eiweifses ein. Arsenverbindungen, Blausäure, Strychnin sind durchaus keine allgemeinen Gifte. Kaliumarsenat ist kein Gift für Algen, Pilze und Infusorien, Blausäure keins für Hefe und auch anderes pflanzliches Protoplasma; Strychnin keins für Schimmel. Das neuerdings als Gift erkannte Neurin (Marino-Zuco **84**. 471) ist nur ein solches für höhere Tiere, es ist keins für niedere Pilze. —

Man wird wohl berechtigt sein, zu unterscheiden, zwischen *allgemeinen Giften*, welche unter allen Umständen auf das aktive Eiweifs an sich einwirken, und speziellen *oder Organisationsgiften*, welche letztere erst bei gewisser Differenzierung der Organisation des Protoplasmas einen Giftcharakter ausüben, in höheren Tieren wieder z. B. spezifische Gebilde, z. B. Nerven viel mehr affizieren, wie andere.

Dem Hydroxylamin chemisch analog wirkt das Phenylhydrazin (jedenfalls auch andere Hydrazine). Ersteres ist ein stärkeres Gift als Ammoniak; das Phenylhydrazin, ($C_6H_5NH—NH_2$), ist ein stärkeres Gift, als das ihm so nahestehende Anilin, ($C_6H_5NH_2$), das Piperidin, (C_5H_{10})NH, ein stärkeres, als das ihm korrespondierende wasserstoffärmere Pyridin, (C_5H_5N). Die Nichtgiftigkeit des letzteren für niedere Organismen ist ebenso interessant, wie die hohe Giftigkeit des Hydroxylamins und des Phenylhydrazins; auch diese Thatsachen sprechen für die Aldehydnatur des aktiven Albumins. (Pflüg. Archiv **35**. 516—27.)

H. Schulz, *Über die Giftigkeit der Phosphorsauerstoffverbindungen.* Nachträglich ist zu der Arbeit vom Vf. folgendes zu bemerken. Von den sechs Sauerstoffverbindungen des Phosphors sind diejenigen, welche den Sauerstoff in gerader Zahl enthalten, die unterphosphorige Säure und die Orthophosphorsäure ungiftig. Letztere ist eine gesättigte Verbindung, der Sauerstoff ist fixiert, nicht beweglich, und die Säure erfährt im Organismus in keinem Momente eine Reduktion, wie dies bei der stark giftigen Arsensäure der Fall ist; die unterphosphorige Säure ist zwar keine gesättigte Verbindung, aber die Überführung in die ungiftige dreibasische Phosphorsäure geschieht durch Addition von molekularem Sauerstoff nach der Gleichung $H_3PO_2 + O_2 = H_3PO_4$. Die anderen Phosphorsauerstoffverbindungen enthalten den Sauerstoff in ungerader Zahl. Von diesen erfolgt bei der phosphorigen Säure die Überführung in Phosphorsäure durch atomistischen Sauerstoff nach der Gleichung $H_3PO_3 + O_2 = H_3PO_4 + O$. Hier wäre also ein Spaltungsprozefs notwendig. Für die Unterphosphorsäure nimmt Vf. eine Umwandlung in phosphoriger Säure und Pyrophosphorsäure an; bei der Pyrophosphorsäure wäre eine partielle Umsetzung in Unterphosphorsäure unter gleichzeitiger Abspaltung atomistischen Sauerstoffes ($H_4P_2O_7 = 2H_2PO_3 + O$) und bei der Metaphosphorsäure eine teilweise Bildung von phosphoriger Säure $HPO_3 + H_2O = H_3PO_3 + O$) möglich. (Arch. f. exper. Patholog. u. Pharmakol. **18**. 174; Med. Centralbl. **23**. 157.)

J. v. Mering, *Das chlorsaure Kali, seine physiologischen, toxischen und therapeutischen Wirkungen.* Bis zum Jahre 1879 galt das chlorsaure Kali als unschädlich, bis mehrere dadurch bewirkte Todesfälle zu weiteren Untersuchungen Veranlassung gaben. Der Vf. hat durch seine Versuche die bereits durch Marchand ausgesprochene Ansicht bestätigt, dafs dieses Salz eine Einwirkung auf den Blutfarbstoff ausübt, wobei das Hämoglobin in Methämoglobin verwandelt, das Blut also für das Atmungsgeschäft unbrauchbar gemacht wird. Diese Wirkung beruht auf dem Gehalte des Salzes an Chlorsäure, denn bei Versuchen mit der isolierten Säure bewirkt diese ebenso rasche und ebenso sichere Methämoglobinbildung, wie die entsprechenden Mengen des Chlorats. Die Wirkung wird noch durch andere Umstände begünstigt, welche im Originale angegeben sind. (Berlin 1885. 143 Stn.; Med. Centralbl. **23**. 137—39.)

R. Böhm, *Beiträge zur Kenntnis der Hutpilze in chemischer und toxikologischer Beziehung.* I. *Boletus luridus* (Schäffer), Basidiomycetes; Polyporei, Löcherpilze, gehört zu den in ganz Europa häufig vorkommenden Hutpilzen. Er ist leicht zu erkennen an der intensiv düsterroten Färbung seiner Röhrenmündungen und des dicken, oft kugeligen Strunkes, sowie an der hellen oder dunkler lederbraunen Farbe des polsterförmigen, etwas filzigen Hutes.

Über die Frage, ob Boletus luridus giftig sei oder nicht, finden sich in der Litteratur

abweichende Angaben. Dafs der Pilz auf keinen Fall stark giftig sein kann, dies zeigten orientierende Vorversuche, wobei Vf. mehrere frische Exemplare sowohl der genetzten, als auch der ungenetzten Varietät Hunden per os beibrachte. Die Tiere frafsen die Pilze mit Milch angerührt, und keins derselben zeigte auch nur eine Spur von Vergiftungserscheinungen.

Um zu einem sicheren Resultate über die Eigenschaften und Bestandteile dieses Pilzes zu gelangen, wurde die genauere chemische Untersuchung desselben vorgenommen. Die Pilze wurden entweder im getrockneten oder im frischen Zustande verarbeitet. Da Vorversuche gezeigt hatten, dafs die Pilze sehr reich an Fett und harzartigen Körpern sind, wurde das trockne Pilzpulver zuerst mit Äther erschöpft und dann mit 90° Weingeist extrahiert. Aus den alkoholischen Lösungen wurde durch Abdestillieren des Alkohols, Eindampfen des Destillationsrückstandes, resp. mit geringen Mengen Wasser, das Harz abgetrennt. Die Lösungen schieden in der Regel nach einigem Stehen im Keller grofse Mengen von Mannitkrystallen ab, von denen die Mutterlauge bequem abgegossen werden konnte. Die so erhaltenen dunkelroten Flüssigkeiten wurden zunächst durch Ausfällen mit Bleiessig gereinigt, die voluminösen, gut gewaschenen Bleiniederschläge gesammelt und die Filtrate nach dem Entfernen des Bleies durch Schwefelwasserstoff zum dünnen Sirup eingedampft und auf Alkaloide verarbeitet.

Aus dem *ätherischen* Extrakte wurde eine bei 144—145° schmelzende, in sechsseitigen Täfelchen von schönem Seidenglanze krystallisierende Substanz gewonnen, welche ihren äufseren Eigenschaften, dem Schmelzpunkte und den Ergebnissen der Analyse nach dem *Cholesterin* sehr nahe steht. Abweichend von Cholesterin ist die Krystallform; auch gegen Reagenzien zeigte sie ein etwas abweichendes Verhalten. Vf. hat diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt, bemerkt aber, dafs auch andere Pilze ähnliche cholesterinartige Körper in reichlicher Menge enthalten, welche eine genauere chemische Untersuchung verdienen. Aus den ätherischen Extrakten wurde aufserdem ein in der Kälte krystallinisch erstarrendes, beinahe farbloses Öl erhalten, welches einen sehr intensiven, lange anhaftenden, etwas an Honig erinnernden Geruch besafs. Der Rest des ätherischen Extraktes besteht aus verseifbaren Fetten und einem braunen Weichharze.

Auch die *alkoholischen* Extrakte der getrockneten Pilze besitzen eine intensiv rote Farbe. Die durch Alkohol extrahierten Substanzen geben mit Bleiessig (s. oben) Niederschläge, in denen Vf. eine Substanz fand, welche er *Luridussäure* nannte. Dieselbe krystallisiert aus Äther in prachtvoll bordeauxroten Nadeln und Prismen, und ist es unzweifelhaft, dafs diese Säure dem natürlich im Boletus luridus vorkommenden Farbstoffe entspricht. Die wässerige Lösung ist auch in stärkster Konzentration nie eigentlich rot, sondern tief gelbrot, in stärkerer Verdünnung strohgelb. Ein Tropfen Natriumcarbonatlösung erzeugt in sehr verdünnter wässeriger Lösung nach einiger Zeit zuerst eine smaragdgrüne Färbung, die allmählich tief indigblau und beim Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure purpurrot wird. Jodtinktur färbt die wässerige Lösung schön dunkelblau, konzentrierte Salpetersäure bringt eine lebhafte Reaktion hervor und die Flüssigkeit nimmt eine kirschrote Farbe an, die nach längerem Stehen an der Luft verschwindet. Kaustische Alkalien zersetzen den Farbstoff rasch. Die Säure schmeckt widerlich adstringierend, riecht unangenehm und ihre Lösungen färben die Epidermis dauernd gelb. Die Säure scheint auch schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig zu sein, bei stärkerem Erhitzen beginnt sie bei 155° zu schmelzen, ist aber erst bei 170° ganz flüssig und färbt sich dann dunkler, indem gleichzeitig weifse Krystalle sublimieren und der stechend brenzliche Geruch der Bernsteinsäure auftritt. Das Sublimat besteht aus Bernsteinsäure. Die Säure ist stickstofffrei und enthält 48,26, resp. 48,80 p. c. C., und 4,77, resp. 4,21 p. c. H. Da sich die wässerige, stark verdünnte Lösung der Luridussäure mit Eisenchlorid schön purpurviolett färbt, glaubt Vf. es mit einem den Phenolen nahestehenden aromatischen Körper zu thun zu haben. Pharmakologisch bietet die Säure kein hervorragendes Interesse.

Die Filtrate der Bleiniederschläge gaben mit Ausnahme von Platinchlorid und Goldchlorid mit allen Alkaloidreagenzien voluminöse Fällungen, Beobachtungen der Wirkung dieser Lösungen liefsen auf muscarinartige Stoffe schliefsen, zu deren Trennung Kaliummercurijodid verwandt wurde; die Isolierung der Basen aus den Mercurijodidverbindungen geschah mit frisch gefälltem feuchten Silberoxyd. Die isolierten Basen hatten dem äufseren Aussehen nach die gröfste Ähnlichkeit mit dem Muscarin.

Die Untersuchung der Basen auf ihre Wirksamkeit hat in der That das Vorhandensein einer muscarinartig wirkenden Substanz aufser Zweifel gestellt, ergab aber auch, dafs Präparate, welche im Jahre 1881 dargestellt waren, giftig, weniger giftig solche von 1882, fast gar nicht mehr giftig die von 1883 und 1884 waren. Aus einem Präparate konnte mittels Platinchlorids in alkoholischer Lösung ein in grofsen Krystallen anschiefsendes Platindoppelsalz gewonnen werden, dessen Analyse zu der Formel des Cholinplatinchlorids,

$(C_5H_{14}NOCl)_2PtCl_4$, führte und konnte es keinem Zweifel mehr unterliegen, daſs die Hauptmenge der aus Boletus luridus isolierten Basen aus Cholin (Bilineurin) bestand. Durch Oxydation der reinen Platinverbindung mit konzentrierter Salpetersäure nach der von SCHMIEDEBERG und HARNACK angegebenen Methode (**75**. 629; **76**. 554) wurde eine giftige Base von den Wirkungen des synthetischen Muscarins erhalten.

Diese und auch Tierversuche gestatten den Schluſs, daſs der Boletus luridus jedenfalls zu den sehr wenig giftigen Pilzarten zählt. Auch das Vorkommen kleiner Mengen einer muscarinartigen Base, höchst wahrscheinlich von Muscarin, neben viel Cholin in demselben kann als erwiesen gelten, und es sprechen die Resultate dafür, daſs dieser Gehalt an Gift nach den Jahrgängen variabel ist.

II. *Amanita pantherina* (Pantherschwamm). Bei der chemischen Untersuchung dieses Pilzes wurde im wesentlichen derselbe Weg eingeschlagen, wie bei derjenigen des Boletus luridus. Das ätherische Extrakt besteht zum gröſsten Teil aus verseifbaren Fetten und einer in groſsen Nadeln krystallisierenden, offenbar gleichfalls dem Cholesterin nahestehenden Substanz. Aus den Niederschlägen, welche bei der Ausfällung der im Wasser aufgenommenen, teilweise von Mannit befreiten Rückstände der spirituösen Auszüge mit Bleiessig resultierten, wurde ein Körper erhalten, welcher in gelbbraunen Krusten krystallisiert (die Farbe der Krystalle ist derjenigen der Hutoberfläche des frischen Pilzes sehr ähnlich), der Luridussäure ähnlich riecht und schmeckt, und welchen Vf. *Pantherinussäure* nennt. Auch diese liefert beim Erhitzen ein wahrscheinlich aus Bernsteinsäure bestehendes Sublimat. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung dunkelgrün. Die wässerigen Filtrate vom Bleiniederschlag enthielten Cholin neben erheblicheren Quantitäten einer giftigen Base, welche in ihren Wirkungen vollständig mit dem Fliegenschwammmuscarin identisch, höchst wahrscheinlich natürliches Muscarin ist. (Arch. f. exper. Pathолog. u. Pharmakol. **19**. 60—86. Pharmakolog. Instit. Marburg.)

R. Böhm, *Über das Vorkommen und die Wirkungen des Cholins und die Wirkungen der künstlichen Muscarine.* Vf. fand das Cholin auſser in Boletus luridus und Amanita pantherina auch in der Speisemorchel (Lorchel, Helvella esculenta), so daſs sich vermuten läſst, daſs wohl alle, sowohl die eſsbaren, als die giftigen Pilze Cholin enthalten. Desgleichen isolierte Vf. aus dem alkoholischen Extrakt aus Baumwollensamenpreſskuchen, welche bei der Verwendung als Futtermaterial bei Kälbern tötliche Vergiftung hervorgebracht hatten, ferner aus Bucheckernpreſskuchen und auch aus menschlichen Plazenten das Cholin. Im weiteren wird die Wirkung der Choline eingehend behandelt. Betreffs der künstlichen Muscarine wurde hauptsächlich festgestellt, daſs die curareartige Wirkung derselben eine bedeutend intensivere ist, als beim natürlichen Muscarin. (Arch. f. exper. Pathолog. u. Pharmakol. **19**. 87—100. Pharmakolog. Instit. Marburg.)

W. van der Heide, *Über die kumulative Wirkung des Digitalins und Helleboreïns.* (Arch. f. exper. Pathолog. u. Pharmakol. **19**. 127—52. Amsterdam.)

Ralph Stockman, *Über den wirksamen Bestandteil der Sennesblätter.* Das Hauptresultat der mitgeteilten Untersuchungen ist der Nachweis, daſs die Cathartinsäure sich ohne jede Zersetzung und Beimengung von Zersetzungsprodukten darstellen läſst, und daſs sie eine schwefel- und stickstofffreie Verbindung eines jedenfalls zu den Anthracenderivaten gehörenden gelben Farbstoffes mit einem wahrscheinlich colloiden Kohlehydrat bildet. Eine elementaranalytische Untersuchung der Cathartinsäure wird mancherlei Schwierigkeiten bieten, besonders weil sie im freien Zustande sehr leicht zersetzlich ist, und weil ihre Salze nicht leicht anders als ein Gemenge von neutralen und basischen Verbindungen erhalten werden können. (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. **19**. 117—26. Laboratorium f. exper. Pharmakol. Straſsburg.)

M. Neuenburg, *Die Reinigung des Trinkwassers in kleinem Maſsstabe. Die im Haushalte gebräuchlichen Filtrierapparate.* 1. *Filtrierapparate aus gepreſster Tier- und Holzkohle der Fabrik Bühring in Hamburg.* Die pro Stunde filtrierte Wassermenge schwankt von 1500—7000 ccm. Bei sonst gleicher Filtrierfläche schwankt die Menge proportional der Wassersäule und dem Diameter des Gefäſses, in welches das Filter versenkt. In den ersten 3—4 Stunden nimmt bei einem neuen Apparate die filtrierte Menge zu, bleibt dann konstant. Von einer dem Wasser zugesetzten Kartoffelstärke werden 1—3,8 p. c. durch das Filter durchgelassen. Gereinigt müssen sie täglich werden, und zwar durch Zurücklaufenlassen von Wasser.

2. *Der Siphon-Filter Bourgois* in Paris (aus Filz) läſst 40 000 ccm Wasser pro Stunde durch, wobei die festen Bestandteile des Newawassers um 2,5 mg pro Liter verringert wurden. Von Kartoffelstärke wird 1,8 p. c. durchgelassen. Die Reinigung geschieht wie bei den Kohlenfiltern.

3. *Schnellwirkende Hausfilter von Piefke* in Berlin. Dasselbe filtriert 50 000—120 000 ccm pro Stunde, wobei die festen Bestandteile des Newawassers um 2,6 mg pro Liter verringert werden, jedoch werden 36,4 p. c. eines Kartoffelstärkezusatzes durchgelassen. Um den

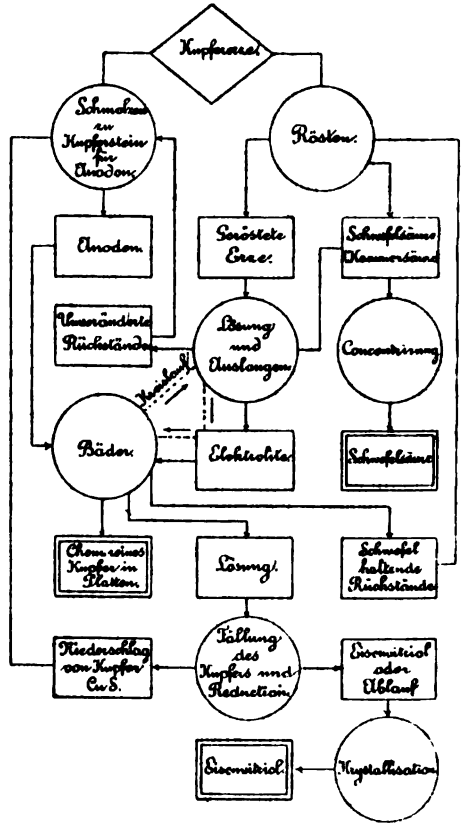
Apparat zu reinigen, genügt die vom Erfinder angegebene Hebelbewegung nicht, der Apparat mufs auseinander genommen werden (vgl. **83**. 780).

4. *Rapid Water filter Cheavin's* in Boston. (Zwei Gröfsen: Nr. 000 und Nr. 1.) Nr. 000 filtriert 12 050, Nr. 1 23 500 ccm pro Stunde und werden dabei 2,5, resp. 4,0 mg pro Liter feste Bestandteile aus dem Newawasser zurückgehalten, dagegen läfst Nr. 000 13 p. c., Nr. 1 nur 0,2 p. c. des Kartoffelstärkezusatzes durch. Zur Reinigung mufs der Schwamm durchgewaschen werden, und mufs man die Poren durch die an der Hinterwand angebrachte Röhre durchblasen.

5. *„Silicated carbon filter.* London Waterseal" filtriert 20—40 000 ccm pro Stunde und wird die Menge des filtrierten Wassers durch Verstärkung des Wasserdruckes vermehrt. Feste Bestandteile des Newawassers werden 1,2—6,0 mg pro Liter zurückgehalten. Der Apparat wirkt jedoch nicht gleichmäfsig. Zur Reinigung mufs er auseinander genommen werden.

6. *Die Sandsteinfilter Karelski's in Petersburg* (fünf verschiedene Sorten teils mit runden, teils mit wandständigen Steinen). Die runden Steine filtrieren 10 000, die wandständigen 6000 ccm pro Stunde, doch nimmt die Menge allmählich durch Verstopfung der Poren ab. Durch Pausen zwischen dem Filtrieren wird das Filtriervermögen erhöht. Die runden Steine verunreinigen sich schneller, als die wandständigen, dafür halten die ersteren 10,0, die letzteren aber nur 5,2 mg fester Bestandteile des Wassers pro Liter zurück. Beide Filter lassen weder Kartoffelstärke noch englische Stärke, weder Schlammsand noch Lehm durch. Von grünem Lehm gehen nur Spuren durch, von feinstem blauen Lehm dagegen werden 18,1 p. c. beim runden, 17,3 p. c. beim wandständigen Steine durchgelassen, doch wird auch diese Quantität beim wiederholten Filtrieren fast vollständig zurückgehalten. (Wratsch 1884. Nr. 33 und 34; D. Medizinalztg. **6**. 164—65. Hygiein. Laborat. d. Prof. DOBROSLAWIN in St. Petersburg.)

C. Rohsteiner, *Notizen über Quinetum.* (Schweizer. Wochenschr. f. Pharm. **23**. 41—44. St. Gallen.)



8. Technische Chemie.

Elektrolytische Reingewinnung von Erzen. Die Società anonima Italiana die Miniere di Rame e di Elettrometallurgia in Genua, welcher in der internationalen elektrischen Ausstellung der zweite Preis von 5000 Franken zuerkannt wurde, giebt folgende Beschreibung über das Verfahren, welches seit einiger Zeit in den Werken von Casarza bei Sestri-Ponente in Thätigkeit ist.

Es besteht die dortige Einrichtung aus zwanzig SIEMENS'schen Maschinen für Elektrolyse, welche mit einer Spannung von 15 Volt und einer Stromstärke von 250 Ampère je zwölf Bäder bedienen. Ein Teil der zu verarbeitenden Kupfererze wird je nach deren Beschaffenheit in bestimmter Art zu einem Rohsteine verschmolzen, welcher als Anode für den Prozefs dient und aus 30 Kupfer, 30 Schwefel und 40 p. c. Eisen zusammengesetzt ist. Ein anderer Teil der Erze wird geröstet, um dann eine Lösung herzustellen, welche so viel Kupfervitriol enthält, als nötig ist, um das Eisenvitriol der Anoden für die elektrolytische Zersetzung derselben Kupfervitriollösung nutzbar zu machen; hiernach gliedert sich das Verfahren folgendermafsen.

Bildung der Anoden:

1. Der Teil des Minerales, welcher zu Anoden bestimmt ist, wird auf die übliche Art und Weise zu Rohstein verschmolzen.
2. Man gießt den Rohstein in dünne, den Abmessungen der Behälter entsprechende Platten und setzt zugleich einen Kupferstreifen ein, um die Verbindung mit dem Stromkreise herzustellen.
3. Die so gefertigten Platten werden als Anoden in die Bäder gebracht.
4. Die Kathoden werden aus dünnen Kupferblechen gebildet.

Zubereitung der Lösungen:

5. Die Erze werden geröstet, um die zur Elektrolyse nötigen Sulfate herzustellen.
6. Die gerösteten Erze werden systematisch ausgelaugt unter Zusatz von Schwefelsäure, um das als Kupferoxyd vorhandene Metall aufzulösen, und die erhaltene Lösung, welche aus Kupfervitriol und Eisenvitriol zusammengesetzt ist, wird nach den Behältern gebracht.
7. Das Kupfervitriol zersetzt sich durch den elektrischen Strom, indem sich das Kupfer auf den Kathoden niederschlägt, und es werden zugleich die die Anoden bildenden Schwefelmetalle angegriffen; es bilden sich hierbei Eisensalze und Schwefelsäure, welche den Niederschlag des Eisens aus dem Eisenvitriole und die Entwicklung von Wasserstoff verhindern; das Kupfer scheidet sich aus und setzt sich chemisch rein und fest an den Kathoden an.
8. Um die Sättigung der Lösung und deren richtige Zusammensetzung beizubehalten, wird dieselbe durch die Sammelröhren aus den einzelnen Bädern nach den Laugebehältern gebracht und auf diese Art ein regelmäßiger und unausgesetzter Kreislauf zwischen Bädern und Laugenbehälter unterhalten.
9. Die Lösung hat eine solche oxydierende Kraft, daß es möglich ist, gewisse Schwefelmetalle ohne vorherige Röstung aufzulösen und zu erschöpfen.
10. Der größte Teil der elektrischen Spannung, welche erforderlich ist, das Kupfervitriol zu zersetzen, wird durch die Oxydation des in den Anoden enthaltenen Eisens erzeugt, so daß für die Bäder, für die Trennungsarbeit und die Unterhaltung eines ökonomisch ausreichenden Stromes kaum eine Spannung von 1 Volt nötig ist.
11. Die ausgenutzten Anoden werden zu Schwefel oder Schwefelsäure verwertet.
12. Wenn die Lösung zu viel Eisen enthält, so wird dieselbe entfernt; die letzten Spuren von Kupfer werden durch den Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, welche durch die Einwirkung der Lösung auf den Rohstein erhalten wird; auf demselben Wege wird auch das Eisenvitriol reduziert und die freie Schwefelsäure neutralisiert.
13. Man krystallisiert das Eisenvitriol aus, wenn es sich lohnt; sonst verzichtet man darauf.
14. Durch eine zweckmäßige Zusammenstellung der Bäder, eine richtige Zusammensetzung der Lösung und einen passenden Kreislauf beträgt die tägliche Ausbeute an reinem Kupfer mindestens 20 k für eine Pferdestärke.

Die graphische Darstellung auf S. 252 veranschaulicht die Aufeinanderfolge des Verfahrens noch deutlicher.

Wie es scheint, hat die Gesellschaft, welche mit einem Kapital von 4,8 Mill. Mark gegründet wurde, von denen etwa 72,5 p. c. einbezahlt sind, einen Erfolg erzielt und hat auch anderweitig Konzessionen von Gruben und Wasserkräfte erworben, um Werke anzulegen. Viele der italienischen Erzgruben sind abgelegen in den Bergen, so daß sich eine Ausbeute infolge großer Transportspesen und hoher Brennmaterialpreise nicht lohnt, namentlich nicht bei ärmeren Erzen. Gewöhnlich sind bedeutende und billige Wasserkräfte in deren Nähe verfügbar, so daß eine praktische Lösung der Reinmetallgewinnung aus den Erzen für Italien von weittragenden Folgen wäre. (Pol. Journ. **255**. 199—201.)

L. Rösler, *Die Anwendung der schwefligen Säure in der Kellerwirtschaft und der Schwefelsäuregehalt des Weines.* (Mitt. d. k. k. chem.-physiol. Vers.-St. für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg bei Wien **4**. 1—24.)

Leopold Weigert, *Über den Einfluß der schwefligen Säure auf Most und Wein, sowie die Vermehrung des Schwefelsäuregehaltes desselben durch in der Kellerwirtschaft gebräuchliche Manipulationen.* (Mitt. d. k. k. chem.-physiol. Vers.-St. für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg bei Wien **4**. 39—52.)

L. Medicus, *Über schweflige Säure im Biere.* (Mitt. aus dem Laborat. der königl. Vers.-Anstalt für Nahrungs- und Genußmittel in Würzburg Nr. 2; Rep. anal. Chem. **5**. 58 bis 64.)

S. Hoogewerff und **W. A. Van Dorp**, *Über die von dem Lepidin derivierenden Farbstoffe.* (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **3**. 337—62.)

C. Engler, *Über den Zusammenhang zwischen Leuchtkraft, Siedetemperatur und Entflammungspunkt des Petroleums.* Als Apparat zur Bestimmung des Entflammungspunktes diente ein amtlich geaichter ABEL'scher Petroleumprober. Die Destillationen wurden im gewöhnlichen runden Siedekölbchen von 6,5 cm Durchmesser mit 1,6 cm weitem und 15 cm langem Halse ausgeführt. Für jede Destillation kamen 100 ccm Petroleum zur Anwendung, und geschah die Erwärmung desselben bis zu 150° auf Drahtnetz, später auf freier Flamme unter immer gleichmäfsigem Abtropfen des Destillates (2—2½ ccm pro Minute) derart, dafs die Fraktionen bis 150°, von 150—200°, von 200—250°, von 250 bis 275°, von 275—300° und von 300—310° bestimmt wurden. War einer der bezeichneten Temperaturgrade erreicht, so wurde die Flamme so lange beseitigt, bis die Temperatur um wenigstens 20° gesunken war, das Öl dann wieder zum Kochen erhitzt, bis das Thermometer wieder dieselbe Temperatur zeigte, als beim Beseitigen der Flamme, und mit diesem Abkühlen und Wiedererhitzen so lange fortgefahren, als beim Wiedersieden bis 150° noch mefsbare Mengen übergingen. Ohne diese Vorsichtsmafsregeln sind die Resultate völlig willkürlich und absolut unbrauchbar, während man unter Einhaltung derselben bis auf 1 p. c. übereinstimmende Resultate erhält, selbst für den Fall, dafs zwei verschiedene Beobachter unabhängig voneinander die Destillation durchführen. Eine vollständige Übereinstimmung in den Resultaten dieser Destillationsmethode mit denjenigen, welche unter Anwendung von Dephlegmationsröhren erhalten werden, ist nach Ansicht des Vf's. nicht zu erwarten und findet auch, wie ein Versuch mit einer LE BEL'schen Siederöhre, und unter Einhaltung der BEILSTEIN'schen Vorschriften ergab, gar nicht statt.

Die Vergleichung der Resultate, welche bei Untersuchung von 25 Petroleumsorten aus den Jahren 1883 und 1884, und von solchen aus den Jahren 1879—82 erhalten wurden, ergiebt, dafs der Gehalt des Petroleums an schweren, über 300° siedenden Ölteilen innerhalb der letztvergangenen zwei Jahre erheblich zugenommen hat. Im Mittel, für die Zeit vor 1883, ergaben sich 22,95 Volumproz. unter 150°, und 11,5 Volumproz. über 300°, für die Zeit nach Beginn 1883 dagegen 15,1 Volumproz. unter 150°, und 25,4 Volumproz. über 300° siedender Anteile.

Hiernach hat auch eine erhebliche Abnahme des Gehaltes an leichtflüchtigen Bestandteilen stattgefunden, was jedoch als notwendige Konsequenz der Festsetzung des Entflammungspunktes von 21° C. schlechterdings nicht zu umgehen war, wenn nicht durch Hinzugabe von allzu viel schweren Ölen eine geradezu unbrauchbare Handelsware erzielt werden sollte.

Es geht hieraus hervor, dafs die amerikanischen Raffineure bei Einführung des neuen Reichstestes den früher fast durchweg viel niedrigeren Entflammungspunkt dadurch auf und über 21° hinaufgedrückt haben, dafs sie zwar einen Teil jener leichtest siedenden Öle beseitigten, dafür aber einen ebenso grofsen, ja noch gröfseren Teil über 300° siedender Öle hinzunahmen.

Fernere Versuche mit Petroleum vom Januar 1885 ergaben, dafs wir bis in die neueste Zeit hinein mit sehr geringwertigen amerikanischen Erdölen versehen werden, sowie, dafs die amerikanischen Raffineure noch immer die Minderausbeute, die sie infolge der Einführung des gesetzlichen Entflammungsminimums von 21° C. erzielen müfsten, durch vermehrten Zusatz geringprozentiger, schlecht brennender Öle reichlich wieder einbringen.

Wie photometrische Messungen bewiesen, üben die schweren, über 300° siedenden Ölteile auf die Leuchtkraft einen ungünstigen Einfluſs aus. Letzterer tritt in noch höherem Grade hervor, wenn man die Lampe statt nur eine Stunde mehrere Stunden hinter einander brennen läfst. Die auffallende Abnahme hat ihren Grund teilweise in der Abscheidung eines koksartigen Kohlenringes am Dochte während des Brennens eines Petroleums, welches erhebliche Mengen der schweren, schlecht brennenden Öle enthält. Der am Dochte sich bildende Kohlenring wird immer gröfser und das Brennen des Petroleums in entsprechendem Grade immer mehr gehemmt. Die von den schwer siedenden Teilen befreiten Öle zeigen auch nach fünfstündigem Brennen nur so minimale Kohlenabscheidung am Dochte, dafs trotz aller Vorsicht nicht einmal nutzbare Mengen davon abzulösen waren. Die Versuche, welche den Zweck haben, zu ermitteln, in wie weit bei amerikanischen Ölen mit hohem Gehalte an schwer siedenden Teilen durch schlechteren Aufstieg im Dochte die Leuchtkraft beeinträchtigt wird, sind noch nicht völlig abgeschlossen.

Was nun den Einfluſs der unter 150 und über 300° siedenden Teile des Petroleums auf dessen Entflammungspunkt anbetrifft, so beträgt bei den untersuchten Ölen die Erhöhung des Entflammungspunktes durch den Gehalt an über 300° siedenden Teilen im Mittel über 5°, woraus folgt, dafs sie insgesamt den Anforderungen unseres Reichstesters

nicht entsprochen haben würden, wenn ihnen bei der Raffination nicht jene grofsen Mengen schwerer, schlecht brennender Öle zugefügt worden wären. Dasselbe gilt mit gröfster Wahrscheinlichkeit für sämtliche gewöhnliche amerikanische Handelsmarken jetziger Zeit. Ebenso wenig wie die Tensionsprobe kann die Destillationsprobe einen auch nur annähernd ausreichend exakten Mafsstab für die Beurteilung der Feuergefährlichkeit eines Öles abgeben. Unerläfslich dagegen ist sie zur Beurteilung des Wertes eines Öles hinsichtlich seiner Leuchtkraft, falls man nicht umständliche photometrische Messungen durchführen will. Vf. bemerkt schliefslich, dafs ihm ein russisch-kaukasisches Brennpetroleum vom spez. Gewichte 0,82 und dem Entflammungspunkte 34° C. vorgelegen habe, welches von ganz vorzüglicher Güte war. Es destillierten davon:

bei 150°	von 150—200°	200—250°	250—275°	275—300°	über 300°
7	39	35	11	3,5	4,5 Volumproz.

über. (Chem. Ind. **8**. 44—49. Jan. Chem.-techn. Labor. Karlsruhe.)

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Kleine Mitteilungen.

Konservierung von rohem Fleische, von F. ROBERT. Das von CLOSSET, Arzt in den Civilspitälern von Lüttich, erfundene Verfahren ist folgendes. Das Fleisch wird zunächst in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium getaucht und dann in hermetisch verschliefsbaren Gefäfsen einer Atmosphäre ausgesetzt, welcher der Sauerstoff und die Fäulnis verursachenden Keime entzogen sind. Diese antiseptische Atmosphäre wird erzeugt durch Leiten eines Luftstromes durch mehrere überhitzte gläserne Röhren, welche teils grob gestofsene Holzkohle, teils eine Mischung von Holzkohle und Schwefel enthalten. Der Erfinder dieser Methode hatte sich die Aufgabe gestellt, Fleisch derart zu konservieren, dafs es eine Minimalzeit von 40 Tagen in geschlossenen Gefäfsen frisch erhalten bleibt und nach dem Öffnen derselben noch zehn bis fünfzehn Tage der Luft ausgesetzt werden kann, ohne zu verderben. Derartig konserviertes und auf der Amsterdamer Ausstellung exponiertes Fleisch wurde, nachdem es 45—50 Tage in verschlossenen Glasgefäfsen im Ausstellungspalaste gestanden, im Geschmacke als gut und normal befunden; es war schön, rein, ohne Geruch und hatte seine normale Farbe und Elastizität bewahrt. (Austria **36**. 612; Ind.-Bl. **22**. 62.)

Verfahren, um Cement für stereochromatische Bemalung tauglich zu machen, von G. v. KOCH und R. ADAMY. (D. P.). Zur Vorbereitung des Cements wird die Form mit einer Mischung von 30—50 p. c. reinem Cement und entsprechend 70—80 p. c. fein gemahlenem Bimssteinsande ausgestrichen, alsdann in gewöhnlicher Weise eine Mischung von $^1/_3$ Cement und $^2/_3$ grobem Sande nachgefüllt und festgestampft. Nach der Herausnahme aus der Form werden die Stücke am besten einige Tage feucht gehalten. Beim Verputzen von Fugen wird dieselbe Mischung aus Cement und Bimsstein angewendet und vor zu raschem Trocknen entsprechend geschützt. Vor der Bemalung wird die Oberfläche des Cements mit verdünnter Salzsäure, Phosphorsäure oder Fluorwasserstoffsäure abgewaschen und nach dem Trocknen mit Wasserglaslösung getränkt. Die Bemalung geschieht mittels Pinsel, die Fixierung durch Anspritzen einer zweiprozentigen Wasserglaslösung. (Pol. J. **255**. 260.)

Glas mit Kupferlüstre, von v. MARX und J. WALLENSTEINER. Im Handel trifft man Stecknadeln, welche Glasköpfe von schön kupferigem Aussehen haben. J. WALLENSTEINER hat solches Glas im chemisch-technologischen Laboratorium des Polytechnikums in Stuttgart analysiert und in 100 Gewtln. desselben gefunden: 45,29 Kieselerde, 1,50 Eisenoxyd und Thonerde, 37,04 Bleioxyd, 3,38 Kalk, 0,5 Magnesia, 6,01 Natron, 1,18 Kali, 3,09 Mangnnoxydul, 2,76 Kupferoxyd, 0,082 Tle. Wismutoxyd. In diesem Glase sind Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia wohl als unwesentliche Bestandteile zu betrachten, welche ohne Zweifel als Verunreinigung der zu demselben verwendeten Rohmaterialien in den Glassatz gekommen sind. Geleitet durch das Ergebnis dieser Untersuchung haben die Vff. Glasflüsse hergestellt, die sich dem untersuchten Glase ganz ähnlich verhielten. Einen solchen erhielten sie mit einem Glassatze, bestehend aus 45 p. c. Quarzsand, der etwas Eisenoxyd und Kalk enthielt (Silbersand), 36 Mennige, 11 Soda (99 prozentig), 2 Kalisalpeter, 3,25 Braunstein, 2,5 Kupferoxyd, 0,25 p. c. krystallisiertem salpetersauren Wismut. Ein anderer brauchbarer Glassatz bestand aus 24,5 gewöhnlichem Kalknatronglase, 28,5 kalzinierter Kieselguhr, 35 Mennige, 4 Soda von 99 p. c., 2,25 Kalisalpeter, 3 Braunstein, 2,5 Kupferoxyd, 0,25 p. c. krystallisiertem salpetersauren Wismut. Die gut gemengten

Glassätze wurden in einem Thontiegel niedergeschmolzen, die geschmolzene Masse wurde durchgerührt und noch einige Zeit im Flusse erhalten. Nach dem Erkalten war ein fast schwarzes, an den Kanten grünes, durchsichtiges Glas gewonnen, das sich leicht in der Gebläselampe an Stahlnadeln zu kugligen Knöpfen anschmelzen liefs, welche zunächst das dunkle Aussehen des Glasflusses hatten. Bringt man nun aber die geschmolzene Glasmasse, sobald sie nicht mehr rot glüht, in den inneren Teil der Gebläseflamme, so nimmt sie in wenigen Sekunden den glänzenden Kupferlüster vom Aussehen des polierten Kupfers an. (Württemberg. Gewerbebl. 1885. 22.)

Über Hefendegeneration, von J. C. JACOBSEN. Diese jetzt so gewöhnliche Kalamität, welche bislang nur durch häufigen Hefenwechsel überwunden werden konnte, war unbekannt, so lange man nur sechs bis neun Monate im Jahre hindurch braute. So war in Alt-Carlsberg bei Kopenhagen in der Brauerei des Vf's. ein und dieselbe Hefe 36 Jahre lang im Gebrauche, und erst als man auch hier anfing, den ganzen Sommer hindurch zu brauen, traten die Erscheinungen der Degeneration ein. Es führte dies auf die Vermutung, dafs die nach PASTEUR'S Untersuchungen im Sommer besonders zahlreich in der Luft sich findenden Keime fremder Hefen die Ursachen der Degeneration seien. HANSEN'S Untersuchungen haben diese Vermutung bestätigt und gezeigt, dafs rein gezüchtete und erhaltene Hefe fortdauernd gute Resultate giebt. Für die Praxis empfiehlt es sich daher, entweder, wie früher, während der gefährlichsten Monate des Sommers zu pausieren, oder die vor Zutritt von mit Keimen geschwängerter Luft bewährte Würze nur mit rein gezüchteter Hefe zu behandeln. Letztere Methode erfordert ziemlich kostspielige Apparate, ist aber z. B. in den Brauereien von VELTEN in Marseille und Lyon vollständig durchgeführt. Wünschenswert wäre es, wenn öffentliche Anstalten, wie z. B. die Brauereiversuchsstationen, die Züchtung und den Verkauf reiner Hefe übernähmen. (Allg. Ztschr. f. Brauerei und Malzfabrikation; Chem.-Ztg. 1884. 1696.)

Inhalt: Ampère an Davy, Zwei Briefe über das Fluor 241. — André, G., Basische und ammoniakalische Nitrate 244. — Balland, Unters. über das Mehl 246. — Böhm, R., Hutpilze 249; Wirkung des Cholins und Muscarins 251. — Brewer. W. H., Schweben und Absetzen des Thons 242. — Brunton, T. L., Physiol. Wirkung von Brucin und Bromstrychnin 248. — Cazeneuve, P., Darst. des Stickoxyduls 241. — Cleve, P. T., Samarium 244. — Elektrolytische Reingewinnung von Erzen 252. — Engler, C., Petroleum 254. — Genth, C., Modus der Harnstoffausscheidung beim Menschen 248. — Griffiths, A. G., Anw. des Eisensulfats in der Agrikultur 246. — Guignet, Er., Extraktion des grünen Farbstoffes der Blätter 245. — Hofmeister, F., Resorption u. Assimilation der Nährstoffe 247. — Hoogewerff, S., und W. A. Van Dorp, Vom Lepidin derivierende Farbstoffe 254. — Jacobsen, J. C., Hefendegeneration 256. — Jörgensen, S. M., Kobaltammoniakverbb. 244. — Jorissen, A., Bildung v. Cyanwasserstoffs. im Pflanzenreiche 246. — Koch, G. v., und R. Adamy, Cement für stereochromat. Bemalung 255. — Kubierschky, C., Thiophosphorsäuren 242. — Lecoq de Boisbaudran, Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Oxyde d. Ceriums u. Thoriums 244; Spektrum d. Samariums 244. — Löw, O., Verschied. Resistenzgrad im Protoplasma 245; Giftwirkung d. Hydroxylamins 249. — Marx, v., u. J. Wallerstein, Glas mit Kupferlüstre 255. — Medicus, L., Schweflige Säure im Biere 253. — v. Mering, J., Chlorsaures Kali 249. — Müller, M., Goldpurpur 244. — Nasse, O., Synthesen im tier. Organism. 247. — Neuenburg, M., Filtrierapparate 251. — Otto, J. G., Gehalt d. Blutes an Zucker 246. — Rehsteiner, C., Quinetum 252. — Richardson, Cl., Veränderung des Grünfutters beim Aufbewahren 246. — Robert, F., Konservierung von rohem Fleische 255. — Rösler, L., Anwend. der schwefl. Säure in der Kellerwirtschaft 253. — Schulz, H., Giftigkeit der Phosphorsauerstoffverbb. 249. — Stockman, R., wirksamer Bestandteil der Sennesblätter 251. — Van der Heide, W., Wirksamkeit des Digitalins und Helleboreins 251. — Weigert, L., Einfluss d. schwefl. Säure auf Most und Wein 253.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 4 ist erschienen.

№ 14. **Chemisches Central-Blatt.** 8. April 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, sowie systam. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Vorlesungsversuche für Schulen,

von

FRIEDRICH MARECK.

1. Demonstration des „Bleikammerprozesses im kleinsten Maßstabe."

In den Lehrbüchern findet sich fast ausnahmslos — und zwar gewiß der gereiften Auffassung des vorauszusetzenden Auditoriums am angemessensten — die Anleitung zur Demonstration dieses Prozesses auf die allerdings dabei wichtigste Funktion des Stickoxydes basiert. Die vorausgehenden, zu dessen Bildung führenden Prozesse werden gleichsam als vollzogen präsumiert. Die beiden Hauptfaktoren NO und SO_2 werden separat auf eine mit dem Schwefelsäurebildungsprozesse ganz unzusammenhängende Weise gewonnen und in den Apparat eingeführt.

Nachstehend beschriebene Ausführung und Anordnung des Versuches vermag dagegen so ziemlich alle Phasen des Prozesses vorzuführen und den in chemischen Reflexionen noch weniger geübten Schüler ein möglichst getreues Bild des ganzen Verlaufes zu bieten.

Ich bediene mich dazu seit Jahren bereits folgender Anordnung:

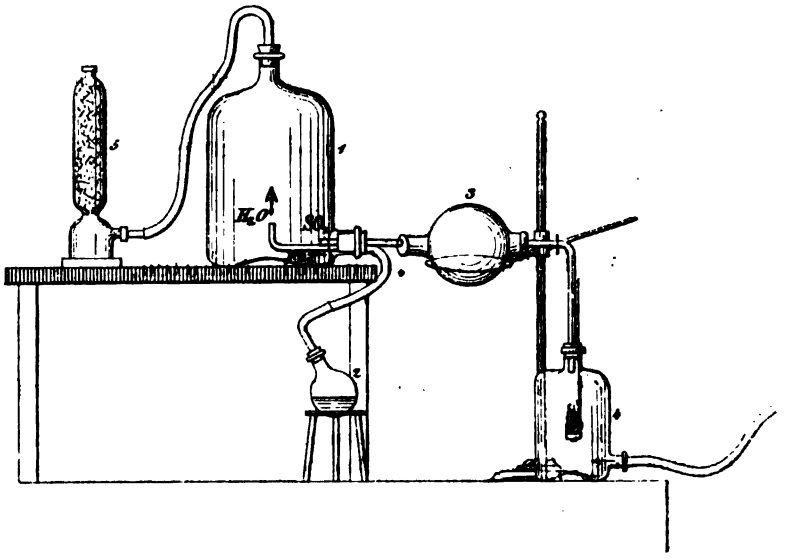
Eine 10—15 l fassende Flasche mit Bodentubulus (s. Figur nächste Seite) enthält in diesem einen doppelt durchbohrten Gummistöpsel. Durch diesen ist zum Schutze der Tubulatur gegen das Zerspringen ein Glasrohr bis in die Mitte der Flasche eingeführt, mit einer kurzen Biegung nach aufwärts gerichtet. Außen trägt dieses den Wasserdampf einführende Glasrohr, welches nicht zu eng zu wählen ist, ein längeres Stückchen Gummirohr, an welchem das zum Kochen von Wasser dienende Kölbchen mit seinem kurzen Knierohre bequem nach Bedarf an- oder ausgeschoben werden kann.

Die zweite Bohrung des Stöpsels ist durch ein kurzes, gleichfalls nicht zu enges Röhrenstück mit einer zur Aufnahme von starker Salpetersäure bestimmten Glaskugel mit zwei in einer Axe liegenden Hülsen von $^1/_2$—1 l Volum verbunden. In dieser, die Vorkammern vorstellenden Glaskugel werden mehrere nicht zu kleine Bimssteinstückchen mit stärkster Salpetersäure getränkt, von der man noch etwas durch Drehen über die Kugelwandung verteilt, der Einwirkung der SO_2 ausgesetzt.

Diese tritt durch ein kniesförmiges Rohr bei der zweiten Kugelwandung ein; zur Erzielung möglichster Nachahmung wird diese SO_2 in einer ca. 1 l fassenden ähnlichen einhalsigen, über dem Boden tubulierten Flasche, welche den Schwefelofen vorstellt, durch wirkliche Verbrennung von Schwefel erzeugt.

Der Schwefel wird auf einem in den das Knierohr tragenden Stöpsel eingekitteten langstieligen Drahtlöffel angezündet in diese Flasche eingehängt, und die Verbrennung durch beim Bodentubulus aus dem Gasometer zugeleitete Luft, viel besser natürlich durch Sauerstoff, unterhalten.

Die große Flasche schließt ein einfach durchbohrter Stöpsel mit Ableitungsrohr, aus welchem die entweichenden Gase durch ein Gummirohr in einen den Koksturm vorstellenden, seitlich tubulierten Chlorcalciumcylinder treten, in welchem bohnengroße Koks- oder Bimssteinstückchen mit konz. H_2SO_4 so getränkt werden, daß sich von dieser das abtropfende in der unteren als Tambour fungierenden Cylinderkröpfung sammelt. In Ermangelung eines disponiblen Gasometers kann natürlich an diesem offenen Ende des Apparates durch Verbindung mit einer Aspiratorvorrichtung ebenfalls die Verbrennung des Schwefels unterhalten werden.



Auch auf diese Weise kann, wie bei der gewohnten, der Prozeß so fraktioniert werden, daß die regenerierende Funktion des Stickoxydes, sowie die Wechselwirkung des Wasserdampfes und der Untersalpetersäure deutlich nach einander zur Anschauung kommen.

Die Färbung und Entfärbung des Flascheninhaltes beim Wechseln der Dampfzuleitung folgen besonders bei Verwendung von Sauerstoff, wovon nur wenig erforderlich ist, ganz prompt aufeinander. Nach wenigen Minuten vom Eintritte des Dampfes an ist bereits übergenug H_2SO_4 angesammelt, um durch die Bariumreaktion nicht nur den Nachweis, sondern auch eine Schätzung des quantitativen Erfolges zu gestatten. Der demonstrative Wert dieses Experimentes wird noch ergänzt durch den Umstand, daß nach dem Verlöschen der Schwefelflamme nach Absperrung des Gasometers zuletzt die Untersalpetersäure, welche die mit Salpetersäure benetzte Kugel erfüllt, in den Verbrennungsraum des Schwefels strömt, wonach sich die Wandung desselben alsbald ganz mit einem eisblumenartigen Überzuge der charakteristischen Bleikammerkrystalle überkleidet, wie andererseits auch mit der im letzten Teile des Apparates befindlichen Schwefelsäure, deren Wirkung auf die salpetrigen Gase leicht nachgewiesen wird.

2. Darstellung des Stickoxyduls durch Reduktion von Salpetersäure mit Zink.

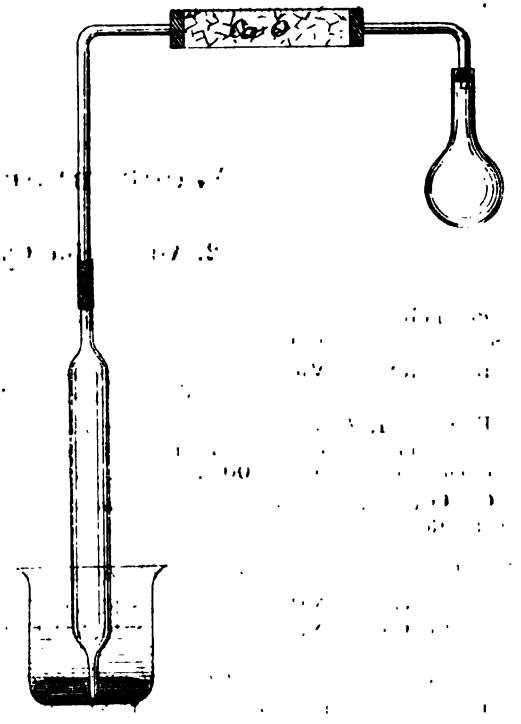
In allen, mir bekannten Lehrbüchern ist wohl dieser Entstehungsweise erwähnt, nirgends ist dieselbe jedoch zur experimentellen Darstellung empfohlen. Da die Entwicklung dieses Gases aus geschmolzenem Ammonnitrat nicht ganz gefahrlos ist, mir aber außerdem dem Unterrichtszwecke die Vorführung der stufenweisen Reduktion der Salpetersäure durch verschiedene Metalle besser zu entsprechen schien, so versuchte ich es einigemal und gelangte zu folgendem, dem Bedürfnisse ganz entsprechendem Resultate.

Mit, wie es heifst, höchst verdünnter Salpetersäure konnte ich nichts Brauchbares erzielen. Nach jedesmaligem Zusatze von kleinen Portionen konzentrierter Salpetersäure tritt dagegen stofsweise eine rapide, jedoch sehr bald ganz aufhörende Gasentwicklung unter fortwährender kochender Bewegung der Flüssigkeit ein. Wegen der sich bedeutend steigernden Erhitzung ist ein Kolben der gewöhnlichen Entwicklungsflasche vorzuziehen. Das Gasgemenge wird durch eine mit konzentrierter Eisenvitriollösung beschickte Waschflasche geleitet. Unter rascher Verdunklung dieser Lösung gelingt es, mit kurzen Wiederholungen des Zusatzes konz. Säure in nicht zu langer Zeit einige Cylinder oder Fläschen mit einem zum Experimentieren brauchbaren Gase zu füllen. Dies erfolgt, wie gesagt, in stofsweisen Absätzen. In den Pausen sieht man fortwährend die Auflösung des Zinks fortschreiten, und zwar, als ob die Flüssigkeit sieden würde, ohne dafs ein Gas frei wird. Es treten vielmehr öfter sogar Luftblasen durch das Trichterrohr ein. Das aufgefangene Gas ist ganz geeignet, die glänzendere Verbrennung eines brennenden Spanes (nur glimmende können nicht zur Entzündung kommen), von Schwefel und besonders Phosphor zu zeigen.

Ein paarmal resultierte bei der zur Füllung einer gröfseren Anzahl von Cylindern länger dauernden Reaktion dazwischen ein Gas, welches, farblos bleibend, die eingeführte Flamme sofort erstickt; daher wohl Stickstoff allein sein dürfte. Für Schulzwecke sind obige Demonstrationen zum Nachweise und zur Charakterisierung genügend und das Auftreten von freiem Stickstoffe auch gut zu verwerten.

Die Zinklösung ist augenblicklich zum Nachweise der gleichzeitigen Ammonsalzbildung in statu nascendi geeignet.

Zu bemerken ist noch, dafs mit granuliertem oder Tropfzink die Leistung ausgiebiger ist, als mit Blechstücken.



3. Absorption von Ammoniak und Salzsäuregas.

Bei der oft dürftigen Ausrüstung eines Schullaboratoriums fehlt es leicht an der nötigen Quecksilbermenge, um eine gröfsere pneumatische Wanne zum Experimentieren mit in Wasser leicht absorbierbaren Gasen zu benutzen, so ist es dann nicht möglich, unter anderem den schönen Versuch der vollständigen Absorption der obengenannten beiden Gase anders als nur in kleinstem Mafsstabe auszuführen, was den Eindruck bedeutend abschwächt. In folgender höchst einfacher Weise ist es dennoch möglich, den Zweck, der mit dem üblichen Versuche beabsichtigt wird, in erfolgreichster Weise zu erreichen. Es ist bei folgender Ausführung des Versuches zwar gut, doch nicht einmal unbedingt nötig, das betreffende Gas ganz wasserfrei darzustellen.

Ob dies nun geschehe oder nicht, in jedem Falle verbindet man den Gasentwicklungsapparat mit einem wenigstens 16—20 mm weiten und 20—30 cm langen, beiderseits zur gewöhnlichen Röhrenweite verengten Glasrohre, welches, senkrecht gestellt, mit dem unteren Ende in Quecksilber mündet, welches nur $^1/_2$—1 cm hoch den Boden eines Becherglases bedeckt (s. nebenst. Figur). Wenn man will, so kann man dem ganzen Systeme, dieser weiteren „Absorptionsröhre" samt dem Kniestücke des damit verbundenen Entwicklungsrohres, die Länge von 760—800 mm geben. Dies ist aber unnötig, so-

bald man vor dem Versuche das Volum des weiten, 20—30 cm langen Absorptionsrohres ermittelt. Man entwickelt nun das bezügliche Gas, bis alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist. Man unterbricht nun die weitere Entwicklung und gießt auf das Quecksilber eine dem ermittelten Inhalte der weiteren Röhre entsprechende, durch etwas violette Lackmustinktur gefärbte Wassermenge und hebt die Mündung der weiteren Röhre ganz wenig über die Oberfläche des Quecksilbers.

Die Absorptionserscheinung erfolgt dann ganz in gleicher Weise, wie sie sonst nach Anleitung der Lehrbücher ausfällt, momentan, wenn das Gas entwässert war. Ist dies dagegen nicht der Fall, was jedenfalls bequemer, und setzt man die Gasentwicklung fort, so erfolgt die Absorption ruckweise, d. h. in ruckweisen Stößen wird das durch die Absorption ziemlich hoch gehobene Wasser wieder verdrängt, um ebenso bald wieder zurückzusteigen etc. Dabei zeigt sich besonders schön der Unterschied zwischen beiden Gasen an der Lackmusreaktion. Beim Ammoniak färbt sich nur die oberste Wasserschicht intensiv blau und vergrößert sich nur sehr langsam nach abwärts, während beim Chlorwasserstoffgase die gerötete Flüssigkeit schnell nach abwärts sinkt und in kurzer Zeit die gleichförmige Verteilung der Farbe eintritt.

Krems a. D., Niederösterreich, Februar 1885.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, *Über die Temperaturskala und die Molekulargewichte.* (Ann. Chim. Phys. [6] **4**. 84—90. Januar; C.-Bl 1884. 465.)

Berthelot und **Vieille**, *Über die spezifische Wärme der gasförmigen Elemente bei sehr hohen Temperaturen.* (Ann. Chim. Phys. [6] **4**. 66—74. Januar; C.-Bl. 1884. 433.)

E. Werner, *Über die Substitution des Phenolwasserstoffes durch Brom.* Der Vf. hat die Einwirkung von Brom auf Phenol, auf Phenolnatrium und auf Tribromphenolnatrium thermisch studiert. (C. r. **100**. 799—801. [16] März.)

Ch. Truchot, *Thermochemische Untersuchung über das Ammoniumfluorsilikat.* Folgendes sind die Resultate:

1. *Einwirkung von Siliciumfluorid auf Ammoniumfluorid:*

$SiFl_2$ Gas + NH_4Fl gelöst = $SiFl_2NH_4Fl$ gelöst . . . +15,6 cal
$SiFl_2$ Gas + NH_4Fl fest = $SiFl_2NH_4Fl$ fest . . . +18,3 „

2. *Einwirkung von Siliciumfluorid auf Ammoniak:*

$SiFl_2$ Gas + $2NH_4O$ gelöst = $2NH_4Fl$ gelöst + $SiO_2H_2O_2$ gefällt +29,5 cal
$SiFl_2$ Gas + $2NH_3$ Gas = $2NH_4Fl$ fest + $SiO_2H_2O_2$ gefällt . +47,1 „

3. *Einwirkung von Kieselfluorwasserstoffsäure auf Ammoniak:*

$SiFl_4HFl$ (1 Äq. = 1 l) + NH_4O (1 Äq. = 1 l) = $NH_4Fl.SiFl_4$ gel. + HO +13,6 cal
$SiFl_4HFl.2H_2O_2$ fest + NH_3 Gas = $NH_4Fl.SiFl_4$ fest + $2H_2O_2$ fest . +33,4 „.

Wenn 1 Äq. Kieselfluorwasserstoffsäure auf 3 Äq. Ammoniak einwirken, so bildet sich Fluorammonium und Kieselsäure:

$SiFl_2HFl$ (1 Äq. = 5 l) + $3NH_4O$ (1 Äq. = 2 l) = $3NH_4Fl$ gelöst + $SiO_2H_2O_2$ gefällt +28,1 cal,

woraus sich berechnet:

$SiFl_4.HFl.2H_2O_2$ fest + $3NH_3$ Gas = $3NH_4Fl$ fest + $SiO_2H_2O_2$ gefällt +63,0 cal.

(C. r. **100**. 794—97. [16.*] März.)

K. Zulkowsky, *Abscheidung von plasmatischem Wasser und Niederschlägen durch Äther.* Vf. hat gefunden, daſs sich Substanzen, welche sich im Wasser nicht lösen, sondern nur in aufgequollenem Zustande oder als feines Pulver verteilen, z. B. Diastase, Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Manganoxydul, Magnesiumhydrat, beim Schütteln sich dem Äther beimischen und von diesem an die Oberfläche gehoben werden. (Die sogen. Emulsionsbildung, welche bei Ätherausschüttelungen so lästig wird). Er empfiehlt, dieses Verhalten gelegentlich zu benutzen, wenn es sich um Gewinnung derartiger Substanzen handelt, da oftmals eine Filtration solcher schleimiger Mischungen gar nicht ausführbar ist. (Ber. Österr. Chem. Ges. 1884. Nr. 1; Pharm. Centralh. **26**. 122.)

Berthelot u. Werner, *Thermochemische Untersuchungen über die Isomerie in der aromatischen Reihe. Neutralisationswärme der mehratomigen Phenole.* Die Untersuchung der isomeren Körper in bezug auf die Wärmemengen, welche sich bei ihrer Bildung aus den Elementen, sowie bei ihren Umwandlungen entwickeln, bieten für die chemische Mechanik ein besonderes Interesse dar, indem die Bedingungen des Problems durch die Identität der Elemente vereinfacht werden. BERTHELOT hat derartige Untersuchungen bereits zu wiederholten Malen ausgeführt, jedoch immer nur unter Anwendung von Substanzen aus der Fettreihe. Durch die vorliegende Arbeit sollen dieselben auch auf die aromatische Reihe ausgedehnt werden, in welcher die Isomerie von besonderer Bedeutung ist.

Resorcin, $C_{12}H_6O_4$ = 110 g. Lösung:

$C_{12}H_6O_4 + 400H_2O_2$ gegen 10° . . . . . −3,243 cal.

CALDERON hat in BERTHELOT'S Laboratorium für 22° gefunden: −3,83 cal.

Neutralisation:

$C_{12}H_6O_4$ (1 Äq. = 3 l)	+ ½ NaO (1 l)	bei 10° . .	+4,182 cal	+8,226
„	+ ½ NaO	„ . .	+4,044 „	
„	+ ½ NaO	„ . .	+3,881 „	+7,359
„	+ ½ NaO	„ . .	+3,478 „	
„	+ ½ NaO	„ . .	+0,705 „	+0,705
„	+ ½ NaO	„ . .	+0,000 „	
				+16,290
$C_{12}H_6O_4$ (1 Äq. = 3 l)	+ 3½ NaO (1 Äq. = 1 l)	auf einmal .		+16,397.

Diese Zahlen stimmen sehr nahe mit denen von CALDERON überein. Sie entsprechen einem zweibasischen Phenol, welches zweimal die Funktion des gewöhnlichen Phenols übt, das unter denselben Bedingungen +7,9 cal mit dem ersten Äquivalent Alkali entwickelt, ohne auf ein zweites einzuwirken. Die Neutralisation durch das zweite Äquivalent Alkali ist beim Resorcin nicht ganz vollständig, es ist vielmehr ein Überschuſs des Alkalis erforderlich. Dieser Umstand weist darauf hin, daſs eine teilweise Dissociation durch Wasser stattgefunden hat.

Orcin, $C_{14}H_8O_4$ = 124 g. — Lösung:

Wasserfrei: $C_{14}H_8O_4 + 400H_2O_2$ bei 7° . . . −2,366 cal
Hydrat: $C_{14}H_8O_4.H_2O_2 + 400H_2O_2$ bei 11° . . . −5,426 „

Hieraus berechnet sich für die Bildung des Hydrates: +3,06 (Wasser flüssig); +1,63 (Wasser fest).

Man kann die Frage aufwerfen, ob der Zustand des wasserfreien Orcins in frischer Lösung derselbe ist, wie der seines Hydrates in seinen Lösungen. Um dies festzustellen, wurden beide Körper einerseits in ein und derselben Alkalilösung aufgelöst, und andererseits lieſs man Alkalilösungen auf Lösungen einwirken, die längere Zeit gestanden hatten.

Wasserfrei	$C_{14}H_8O_4$ fest + 3½ NaO gelöst, bei 8° . .		+13,831 cal	2,281
	$C_{14}H_8O_4$ gelöst + 3½ NaO gelöst bei 9° . .		+16,112 „	
Hydrat	$C_{14}H_8O_4.H_2O_2$ fest + 3½ NaO gelöst bei 12° . .		+10,346 „	5,784.
	$C_{14}H_8O_4.H_2O_2$ gelöst + 3½ NaO, bei 9° . .		+16,130 „	

Nach diesen Ergebnissen ist die Lösung des wasserfreien Orcins mit der seines Hydrates identisch, denn sie entwickelt bei der Verbindung mit Kali die gleiche Menge

Wärme. Überdies ist die Lösungswärme dieser beiden Körper, bestimmt durch die Differenz der Neutralisationswärmen, nicht merklich von der direkt bestimmten verschieden.

Neutralisation.

$C_{14}H_8O_4$ (3 l)	+ $^1/_2$ NaO (1 Äq. = 1 l) bei 10°	. . .	+4,219	+8,246
„	+ $^1/_2$ NaO	„ . . .	+4,027	
„	+ $^1/_2$ NaO	„ . . .	+3,822	+7,029
„	+ $^1/_2$ NaO	„ . . .	+3,207	
„	+ $^1/_2$ NaO	„ . . .	+0,425	+ 0,425.
„	+ $^1/_2$ NaO	„ . . .	+0,000	
			+15,700.	

Diese Zahlen sind nahezu dieselben, wie für das Resorcin. Sie zeigen, dafs das Orcin und sein wahres Homologes die Rolle eines zweibasischen Phenols spielen.

Hydrochinon, $C_{12}H_6O_4$ = 110 g. Lösung:

7,3 g in 400 ccm Wasser, für $C_{12}H_6O_4$ bei 10° . . −4,18 cal.

Neutralisation.

$C_{12}H_6O_4$ (6 l)	+ NaO (1 Äq. = 2 l) bei 11°:	. .	+8,001 cal	+15,56.
„	+ NaO		+6,361 „	
„	+ NaO		+1,199 „	
„	+ NaO		+0,000 „	

Das Hydrochinon spielt ebenfalls die Rolle eines zweibasischen Phenols, und die Neutralisationswärmen entsprechen ungefähr den für das Resorcin gefundenen.

Brenzkatechin (von KAHLBAUM), $C_{12}H_6O_4$ = 110 g. Lösung:

7,3 g in 400 ccm Wasser bei 10,4° . . . . −2,92 cal.

Neutralisation.

$C_{12}H_6O_4$ (6 l)	+ NaO (1 Äq. = 2 l) bei 11°:	. .	+6,257 cal	+8,267.
„	+ NaO		+1,405 „	
„	+ NaO		+0,605 „	

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dafs das Brenzkatechin nicht dieselbe Funktion übt, wie die beiden anderen isomeren Oxyphenole. Es entwickelt nur die Wärmemenge eines einbasischen Phenols, und zwar in progressiver Weise, wonach man auf eine Dissociation der einbasischen Verbindung durch Wasser schliefsen mufs. Die zweibasische Verbindung existiert also bei Gegenwart von Wasser in den obigen Mengen nicht, wahrscheinlich weil sie nach Art eines gewöhnlichen Alkoholates vollständig zersetzt wird. Das Brenzkatechin verhält sich demnach mehr wie ein Phenolalkohol und nicht wie ein wahres zweiatomiges Phenol.

Chinon, $C_{12}H_4O_4$ = 108 g. Lösung:

2,7 g in 400 ccm Wasser bei 12° für $C_{12}H_4O_4$ . . . −4,23 cal.

Neutralisation.

$C_{12}H_6O_4$ gelöst	+ NaO verdünnt		+31,44 cal	34,16.
„	+ NaO		+ 2,72 „	

Es handelt sich hierbei nicht um eine einfache Neutralisation, da die Flüssigkeit sich schwärzt, selbst in einer Atmosphäre von Stickstoff. Unter anderen Bedingungen erhielten die Vff. aus 2,5 NaO und gelösten Chinon bei 12°: +37,37, und mit festem Chinon: +32,63. Die Differenz: +4,74 cal entspricht nahezu der direkten Bestimmung der Lösungswärme.

Phloroglucin, $C_{12}H_6O_6$ = 126 g. Lösung des Hydrates:

$C_{12}H_6O_6.2H_2O_2$ + nH_2O_2, direkt: −6,68 cal;

indirekt:

$C_{12}H_6O_6.2H_2O_2$ fest	+ 2NaO (1 Äq. = 6 l) bei 11°	. . .	+10,44 cal	−6,67.
$C_{12}H_6O_6$ (12 l)	+ 2NaO		+17,11 „	

Wasserfrei, indirekt:

$C_{12}H_6O_6$ + 2NaO (1 Äq. = 6 l) bei 12°: +15,47; woraus sich berechnet: −1,64.
Hydratationswärme: +2,513 × 2 (Wasser flüssig); +1,08 × 2 (Wasser fest.)

Neutralisation.

$C_{12}H_6O_6$ (12 l)	+ NaO (1 Äq. = 2 l) bei 11° . . .	+8,347		
„	+ NaO	+8,386	+18,269.	
„	+ NaO	+1,536		
„	+ NaO	+0,000		

Das Phloroglucin entwickelt mit dem ersten und zweiten Äquivalent Alkali nahezu dieselbe Wärmemenge, wie das normale Phenol und die zweibasischen Phenole. Das dritte Äquivalent aber verhält sich anders, nämlich nach Art eines gewöhnlichen Alkoholates, welches durch Wasser fast ganz dissociiert ist.

Pyrogallol, $C_{12}H_6O_6$ = 126 g. Lösung bei 11°: −3,713.

Neutralisation:

$C_{12}H_6O_6$ (12 l)	+ NaO (1 Äq. = 2 l) bei 11° . . .	+6,397		
„	+ NaO	+6,386	+13,803.	
„	+ NaO	+1,021		
„	+ NaO	+0,000		

Das Pyrogallol verhält sich also wie ein zweibasisches Phenol und ein gewöhnlicher Alkohol, ebenso wie das Phloroglucin, wenn auch unter etwas geringerer Wärmeentwicklung. Die drei Wertigkeiten dieser Phenole sind also unter einander nicht gleich, ebenso wie die beiden des Brenzkatechins, während andererseits die des Resorcins und Hydrochinons einander gleich sind. BERTHELOT hat ähnliche Verschiedenheiten schon für die Phosphate festgestellt, indem er sie mit den Citraten und den Salzen starker und schwacher Säuren verglich. (C. r. **100**. 586—91. [2.*] März.)

Berthelot und **Vieille**, *Untersuchungen über die explosiven Gasgemenge.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **4**. 13—17. Jan.; C.-Bl. 1883. 788.)

Berthelot, *Über einige Beziehungen zwischen den Verbrennungstemperaturen, den spezifischen Wärmen, der Dissociation und dem Drucke explosiver Gemenge.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **4**. 17—29. Jan.; C.-Bl. 1883. 371.)

Berthelot und **Vieille**, *Untersuchungen über die explosiven Gasgemenge: über den entwickelten Druck.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **4**. 29—39. Jan.; C.-Bl. 1884. 353.)

Berthelot und **Vieille**, *Relative Geschwindigkeit der Verbrennung detonierender Gasgemenge.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **4**. 39—48. Jan.; C.-Bl. 1884. 393.)

Berthelot und **Vieille**, *Einfluſs der Dichte detonierender Gasgemenge auf den Druck.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **4**. 48—59. Jan.; C.-Bl. 1884. 435.)

4. Organische Chemie.

Percy F. Frankland, *Über die Leuchtkraft der Kohlenwasserstoffe. 1. Äthan und Propan.* Im Anschlusse über seine Untersuchungen über die Leuchtkraft des Äthylens hat der Vf. die des Äthans und Propans bestimmt. Es hat sich ergeben, daſs die des Äthans genau halb so groſs, als die des Äthylens, und die des Propans 1,5 mal so groſs, als die des Äthans ist. Hiernach scheint es, daſs in der Paraffinreihe mit Ausnahme des ersten Gliedes die Leuchtkraft direkt proportional der Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül ist. (Chem. N. **51**. 126. 13. [5.] März. London, Chem. Soc.)

G. Chancel, *Über eine charakteristische Reaktion der sekundären Alkohole.* In einer früheren Arbeit hat der Vf. gezeigt, daſs durch direkte Einwirkung von Salpetersäure auf die Monoalkylderivate des Acetessigäthers mit Leichtigkeit alkylsalpetrige Säuren entstehen (**83**. 484). Es war demnach wahrscheinlich, daſs sich andere organische Verbindungen, z. B. die sekundären Alkohole, welche Ketone geben, ähnlich verhalten würden, und daſs man dadurch ein charakteristisches Unterscheidungsmittel für diese Klasse von Körpern gewinnen könnte. Die primären Alkohole geben bei der Behandlung mit Salpetersäure nur Salpetrigsäure- oder Salpetersäureäther, welches neutrale Verbindungen sind und mit alkoholischem Kali keine Spur krystallisiertes Salz liefern. Die folgenden Untersuchungen werden die obigen Voraussetzungen bestätigen.

Der Vf. hat zwei gut untersuchte sekundäre Alkohole gewählt, nämlich den Hexylalkohol, $C_6H_{14}O$, aus Mannit, und den Oktylalkohol, $C_8H_{18}O$, aus Ricinusöl.

I.

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2$
|
$CH.OH$
|
CH_3

Methylbutylcarbinol
Hexylalkohol aus Mannit

II.

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2$
|
$CH.OH$
|
CH_3

Methylhexylcarbinol
Oktylalkohol aus Ricinusöl.

I. Der Hexylalkohol wurde nach dem Verfahren von ERLENMEYER und WANKLYN (LIEB. Ann. **165**. 146) dargestellt. Das durch Destillation eines Gemenges von Mannit, Jod, gewöhnlichem Phosphor und Wasser im Kohlensäurestrome erhaltene Hexyljodid (DOMAC, Monatsh. **2**. 310) wurde durch Einwirkung von alkoholischem Kali in Hexylen umgewandelt, letzteres in seinem gleichen Volum Schwefelsäure gelöst und dadurch in Hexylalkohol verwandelt, welchen man durch Verdünnen der sauren Lösung mit Wasser abschied. Nach dem Trocknen und zweimaligen Fraktionieren erhielt man ein reines, bei 137° siedendes Produkt.

Dieser Hexylalkohol gab bei der Behandlung mit Salpetersäure butylsalpetrige Säure (Dinitrobutan). Man braucht den Alkohol zu diesem Zweck nur in einem langhalsigen Ballon mit dem gleichen Volum Salpetersäure von 1,35 spez. Gew. zu erhitzen. Die Einwirkung ist ziemlich lebhaft und regelmäfsig; sobald sie sich verlangsamt, unterbricht man die Reaktion, indem man das Produkt in kaltes Wasser gieſst. Die hierdurch erhaltene ölige Flüssigkeit wird zweimal mit Wasser gewaschen, in ihrem gleichen Volum Alkohol gelöst und mit alkoholischem Kali vermischt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun, erhitzt sich und erfüllt sich bald mit Krystallen. Letztere wurden auf einem Filter gesammelt, dann mit Alkohol und später mit Äther gewaschen und schliefslich in einer kleinen Menge warmem Wasser gelöst. Diese Lösung giebt nach dem Filtrieren bei der Abkühlung schwach gelblich gefärbte Krystalle, welche die Eigenschaften des Kaliumbutylnitrites besitzen; sie geben durch Wechselzersetzung Silberbutylnitrit in kleinen Schüppchen. Die Zusammensetzung dieser beiden Salze wurde durch die Analyse festgestellt:

$CH_3.CH_2.CH_2—CN_2O_4K$ und
$CH_3.CH_2.CH_2—CN_2O_4Ag$.

Durch Einwirkung reduzierender Mittel verwandelt sich die butylsalpetrige Säure des sekundären Hexylalkohols in normale Buttersäure. Es wurde ferner konstatiert, dafs die Lösung des Calciumsalzes beim Erwärmen trübe und beim Abkühlen wieder klar wird.

II. *Oktylalkohol (Caprylalkohol)*, durch Einwirkung von kaustischem Kali auf Ricinusöl erhalten, wurde nach dem Verfahren von BOUIS (Ann. Chim. Phys. [3.] **44**. 105) gereinigt. Er verhält sich gegen Salpetersäure wie das Methylhexylketon, welches davon deriviert, und giebt ebenso leicht hexylsalpetrige Säure (Dinitrohexan) $C_6H_{12}N_2O_4$. Dieselbe wurde erhalten, indem man das Kaliumsalz durch Salzsäure zersetzte, und stellte eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser ist und bei 212° (763 mm) siedet, sich indes teilweise dabei zersetzt. Durch reduzierende Mittel wird sie in normale Capronsäure umgewandelt. Die Hexylnitrite des Kaliums und Silbers sind in kaltem Wasser wenig löslich und krystallisieren aus der warm gesättigten Lösung rasch; das Silbersalz bildet kleine, grünlichgelbe Schüppchen, das Kaliumsalz schöne seidenglänzende Nadeln von 20—30 mm Länge. Es löst sich bei 0° in 167 Teilen und bei 10° in 105 Teilen Wasser. Beim Erwärmen zersetzen sich die Hexylnitrite ohne Detonation und unterscheiden sich in dieser Hinsicht von den niedrigeren Homologen. Das Silberhexylnitrit besitzt die Eigentümlichkeit, beim Erhitzen im Porzellantiegel fadenförmiges Silber zu hinterlassen. Die Zusammensetzung dieser beiden Salze wurde durch die Analyse festgestellt:

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2—CN_2O_4K$ und
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2—CN_2O_4Ag$.

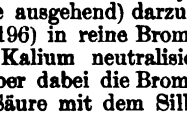
III. *Qualitative Versuche.* Die Bildung der alkylsalpetrigen Säuren unter den angegebenen Bedingungen erfolgt so glatt, dafs sie eine schon mit geringen Mengen Substanz auszuführende ausgezeichnete Reaktion zur Unterscheidung primärer und sekundärer Alkohole darbietet. Man braucht nur ungefähr 1 ccm in einem Probierröhrchen mit Salpetersäure zu behandeln, das Produkt in Wasser zu gieſsen und dann mit Äther zu schütteln. Die aufschwimmende Ätherschicht wird abgehoben und in einem Uhrglas ver-

dampfen gelassen; dann löst man den Rückstand in etwas Alkohol und setzt einen Tropfen alkoholisches Kali zu. Hat man einen primären Alkohol, so zeigt sich nichts besonderes, war der Alkohol aber ein sekundärer, so sieht man bald ein Alkylnitrit in Form kleiner gelber Prismen sich bilden. Wahrscheinlich läfst sich diese Reaktion auch auf die höheren Glieder der tertiären Alkohole anwenden. Bekanntlich hat VICTOR MEYER bereits eine elegante Methode zur Unterscheidung der verschiedenen Alkohole angegeben (LIEB. Ann. **180**. 139 u. 143), allein diese läfst sich nur auf die ersten Glieder anwenden. Die hier vom Vf. mitgeteilte ist dagegen für alle Alkohole, mit Ausnahme des Isopropylalkohols anwendbar. Durch successive Benutzung beider Methoden wird man demnach in allen Fällen über die Konstitution eines Alkohols mit Sicherheit entscheiden können. (C. r. **100**. 601—605. [2.*] März.)

H. Schöne, *Über Chlorcarbonylsulfamyl.* Nach der Methode von F. SALOMON (Journ. pr. Chem. **7**. 254) wurde durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amylmerkaptan das *Chlorcarbonylsulfamyl:* $CO\begin{cases}Cl\\SC_5H_{11}\end{cases}$, ein stark lichtbrechendes, unangenehm riechendes Liquidum von 190—195° Siedetemperatur dargestellt. Mit Ammoniakgas behandelt, liefert dasselbe neben Chlorammonium das in glänzenden Blättchen von 107° Schmelzpunkt krystallisierende *Amidocarbonylsulfamyl:* $CO\begin{cases}NH_2\\SC_5H_{11}\end{cases}$. Anilin erzeugt mit dem Chlorid die entsprechende Anilidoverbindung (farblose, bei 67° schmelzende Nadeln). — Mit Harnstoff reagiert das Chlorid unter Bildung einer in kleinen Nadeln von 176° Schmelztemperatur krystallisierenden Verbindung: $CON_2H_3(COSC_5H_{11})$. Mit Untersuchung letzterer, sowie anderer, aus Derivaten des Harnstoffs mittels Chlorcarbonylsulfamyl hervorgehender Körper ist Vf. beschäftigt und hofft, bald ausführlich darüber berichten zu können. (Journ. pr. Chem. **30**. 416. Ende Jan. Leipzig.)

E. Scherks, *Über die Oxymaleïnsäure und die Oxycitraconsäure.* Alle neueren Beobachtungen bestätigen die merkwürdige, von ERLENMEYER zuerst ausgesprochene Regel, dafs Verbindungen mit Hydroxyl an doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen nicht beständig sind, und dafs bei Versuchen, derartige Verbindungen darzustellen, jedesmal durch Umlagerung gesättigte Verbindungen entstehen. Dabei wird regelmäfsig das Sauerstoffatom des Hydroxyls zur Sättigung einer dritten verwandt. So entstehen gesättigte Ketone und Aldehyde, wo man die Bildung ungesättigter Hydroxylverbindungen vermuten sollte. Die Oxymaleïnsäure (**72**. 688; **73**. 466) und die Dioxymaleïnsäure von BOURGOIN (**74**. 597. 787), sowie die Oxycitraconsäure von MORAWSKI (**74**. 532; **75**. 346. 739) werden als Hydroxylverbindungen ungesättigter Verbindungen aufgefafst; ist dies der Fall, so bilden sie entweder eine Ausnahme von ERLENMEYER's Regel, und diese ist dann nicht richtig, oder es sind in der Maleïnsäure und Citraconsäure keine doppelt gebundenen Kohlenstoffatome enthalten.

Vf. suchte, um diese Verhältnisse zu studieren, nun zunächst die Oxymaleïnsäure aus chemisch reinem Material (von der Dibrombernsteinsäure ausgehend) darzustellen. Die Dibrombernsteinsäure wurde nach FITTIG und PETRI (**79**. 196) in reine Brommaleïnsäure verwandelt und diese nach BOURGOIN mit kohlensaurem Kalium neutralisiert und mit der erforderlichen Menge Silberoxyd geschüttelt. Es war aber dabei die Brommaleïnsäure unverändert geblieben. Selbst in der Hitze lieferte diese Säure mit dem Silberoxyd nur geringe Mengen von Silberbromid, so dafs Vf. die Richtigkeit der Angaben BOURGOIN's und die Existenz der Oxymaleïnsäure in Zweifel zieht. Ebenso mufs an der Existenz der Dioxymaleïnsäure, besonders nach den Versuchen von FITTIG und PETRI (l. c.), gezweifelt werden.

Die *Oxycitraconsäure* erhielt Vf. nach der Vorschrift von MORAWSKI; die grofsen, aus Wasser erhaltenen Krystalle besitzen die Formel $C_5H_6O_5 + H_2O$ und verwittern an trockner Luft; die Säure schmilzt unter Aufschäumen bei 160°. Beim Erwärmen einer verdünnten wässerigen Lösung am Rückflufskühler spaltet sich die Oxycitraconsäure weitaus zum gröfsten Teil in Propionylaldehyd und Kohlensäure; ein kleiner Teil vereinigt sich mit einem Molekül Wasser zu Citraweinsäure, $C_5H_8O_6$ (CARIUS). — Wasserstoff in statu nascendi verbindet sich mit Oxycitraconsäure nicht, dagegen leicht mit Bromwasserstoff zu einer bei 156° unter Zersetzung schmelzenden Bromverbindung $C_5H_7BrO_5$. — Vf. hält für die Oxycitraconsäure die folgende Konstitutionsformel:  als die wahrscheinlichste, weil sie mit den Thatsachen am vollständigsten harmoniert. (LIEB. Ann. **227**. 233—241. Strafsburg.)

A. Geuther, *Zur Geschichte des Acetylacetessigäthers.* Vf. wendet sich gegen eine ihm von FRANCHIMONT zugegangene Erklärung, in welcher dieser aufmerksam macht, daſs ELLION bereits im Monat Juli 1884, bevor die Arbeit von JAMES (85. 120) „Zur Kenntnis des Acetessigäthers" erschienen war, in den Rec. des trav. chim. d. Pays-Bas eine Abhandlung: „Über die Diacetyl- und Äthyldiacetylessigäther" veröffentlicht hätte (LIEB. Ann. **227**. 383—384.)

De Forcrand, *Über Ammoniumglyoxaldisulfit.* Im Jahre 1857 (LIEB. Ann. **102**. 22) hat DEBUS einen Körper von der Zusammensetzung $C_4H_2O_4.2(NH_4O.S_2O_4)$ beschrieben, welchen er durch Mischen konzentrierter Lösungen von Glyoxal und Ammoniumdisulfit erhielt. Die übrigen bekannten Glyoxaldisulfite enthielten konstant mindestens 1 Mol. Wasser (H_2O_2) und haben die allgemeine Formel $C_4H_2O_4.2(M'O.S_2O_4)$, nämlich:

$$C_4H_2O_4.2(NaO.S_2O_4).4HO,$$
$$C_4H_2O_4.2(KO.S_2O_4).2HO,$$
$$C_4H_2O_4.2(BaO.S_2O_4).7HO.$$

Das Ammoniumsalz würde demnach eine Ausnahme von dieser Regel bilden. Man kennt seit längerer Zeit eine Anomalie derselben Art bezüglich eines anderen Ammoniaksalzes, nämlich des Ammoniumglyoxylates $C_4H(NH_4)O_6$, während alle anderen Glyoxylate mindestens H_2O_2 enthalten und die Formel $C_4HM'O_6$ besitzen, während die Säuren selbst die Zusammensetzung $C_4H_2O_6.H_2O_2$ haben.

Allein dieses Wassermolekül scheint in den beiden Reihen der Metallverbindungen mit mehr Energie festgehalten zu werden, als das Krystallisationswasser in den Salzen, denn man kann es selbst über 100° nicht austreiben, ohne eine tiefgehende Zersetzung zu bewirken. Dies veranlaſste ENGEL, die Ansicht auszusprechen (C. r. **98**. 574. 630), daſs in den beiden Reihen die Ammoniakverbindung nicht ein wahres Ammoniaksalz, sondern ein Stickstoffderivat eigentümlicher Art sei, welches sich zugleich wie ein Ammoniaksalz und wie ein Amin verhält. Er hat diese Art von Verbindungen *Acidamine* genannt. Nimmt man diese Erklärung an, so würden das normale Ammoniumglyoxaldisulfit, sowie das Ammoniumglyoxylat noch unbekannt sein.

Der Vf. hat mehrere hundert Gramm des Ammoniumglyoxaldisulfites dargestellt und wiederholt durch Auflösen in siedendem Wasser und fraktionierte Krystallisation gereinigt. Fast die ganze Menge des Salzes scheidet sich in glänzenden, farblosen, flachen Prismen ab, deren spitzer Winkel 38°7′ ist. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Produktes ergab die Formel $C_4H_2O_4.2(NH_4O.S_2O_4)H_2O_2$. Gegen das Ende des Abdampfens der Mutterlaugen scheidet sich eine kleine Menge (ungefähr $^1/_8$ des Ganzen) eines wasserfreien Salzes aus, auf welches der Vf. später zurückkommen wird.

DEBUS hatte nur eine sehr kleine Menge Ammoniumglyoxaldisulfit dargestellt, und es ist deshalb wahrscheinlich, daſs der Körper, welchen er erhielt, ein Gemenge war, woraus sich auch die nicht genau stimmenden Zahlen seiner Analysen erklären.

Ohne für jetzt die Frage zu entscheiden, ob die zuletzt abgeschiedenen Krystalle wirklich ein Anhydrid sind, welches zugleich der Formel von DEBUS und der Interpretation von ENGEL entsprechen würde, glaubt der Vf., daſs die obigen Analysen genügen, um die Ansicht von einer Anomalie in der Reihe der Glyoxaldisulfite aufzugeben. (C. r. **100**. 642—44. [2.*] März.)

Paul Trinius, *Über Derivate der Hydratropasäure und die künstliche Bildung der Phloretinsäure.* Hydratropasäure, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Atropasäure hergestellt, wurde mit rauchender Salpetersäure nitriert; das so erhaltene Produkt war ein Gemenge von Para- und Orthonitrohydratropasäure, deren Trennung sich am besten mittels der Bariumsalze ausführen läſst. Das Bariumsalz der Paranitrosäure krystallisiert aus einer konzentrierten wässerigen Lösung heraus, während dasjenige der Orthosäure als unkrystallisierbarer Gummi zurückbleibt. Ferner ist das Bariumsalz der Parasäure in kaltem absoluten Alkohol so gut wie unlöslich, dagegen das der Orthosäure löslich.

Die *Paranitrohydratropasäure*, $C_6H_4(NO_2)CH.(CH_3.COOH)$, bildet etwas gelblich gefärbte Krystalle vom Schmelzpunkte 87—88°. Das Barium- und Calciumsalz besitzen 2 Mol. Krystallwasser. Bei der Oxydation im Chromsäuregemische wird p-Nitrobenzoesäure erhalten, woraus hervorgeht, daſs die Nitrogruppe sich in der Parastellung befindet. Durch Reduktion mittels Zinn und Salzsäure entsteht das sehr beständige salzsaure Salz der p-Amidohydratropasäure, $C_9H_{11}NO_2HCl$, aus dem durch Alkalisieren der wässerigen Lösung mittels Natriumcarbonat und darauf folgendes Ansäuern mit Essigsäure die *p-Amidohydratropasäure* frei gemacht wird; diese krystallisiert in kurzen, dicken, gelblichen Blättchen vom Schmelzpunkte 128°. Die Verbindungen mit Basen krystallisieren nicht gut und bräunen sich beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösungen stark, die Verbindungen

mit Säuren sind beständig. Wird das salzsaure Salz der p-Amidohydratropasäure in wässeriger Lösung mit salpetrigsaurem Kalium versetzt, so entsteht die *p-Oxyhydratropasäure*, $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH\end{matrix}<\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}$, welche bei 129° schmilzt. Vf. beschreibt auch das Bariumsalz dieser Säure.

Die Paraoxyhydratropasäure ist identisch mit der von HLASIWETZ (vergl. hierzu **75.** 69. 421) durch Kochen von Phloretin mit Kalilauge hergestellten *Phloretinsäure*, da beide Säuren in ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln und in ihrer Krystallform die gröfsten Ähnlichkeiten zeigen. Beide besitzen den nämlichen Schmelzpunkt. Der einzige Unterschied bestand darin, dafs die Säure aus Phloretin, wie schon HLASIWETZ angiebt, durch Eisenchlorid grün gefärbt wird, während diese Reaktion bei der p-Oxyhydratropasäure nicht eintritt. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs diese Grünfärbung nur von einer geringen Verunreinigung durch Phloroglucin herrührt, denn auch die Lösung der p-Oxyhydratropasäure zeigt beim Zusatze der minimalsten Mengen von Eisenchlorid genau das gleiche Verhalten. Die von ROCHLEDER (Ztschr. f. Chem. 1868. 711) beschriebene Isophloretinsäure gleicht im Schmelzpunkte und den anderen Eigenschaften der Phloretinsäure und giebt mit Eisenchlorid die grüne Färbung nicht. Die Isophloretinsäure ist ganz reine Phloretinsäure.

Die *Orthonitrohydratropasäure* schmilzt bei 110°; ihre Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser etwas unter Bräunung und Bildung eines mit den Wasserdämpfen flüchtigen öligen Körpers. Das Calciumsalz besitzt 2 Mol. Krystallwasser. Bei der Oxydation in alkalischer Permanganatlösung liefert die Säure die o-Nitrobenzoesäure. Bei der Reduktion der o-Nitrosäure mit Salzsäure und Zinn unter Abkühlung des Gemenges entstand *das Anhydrid der Orthoamidohydratropasäure*, das als Oxindol aufgefafst werden kann, in dem ein Wasserstoffatom der Seitenkette durch die Methylgruppe ersetzt ist: $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CH\\|\\CH_3\end{matrix}>CO$. Vf. nannte diese Verbindung, um ihre Abstammung von der Atropasäure zu bezeichnen, *Atroxindol;* dasselbe schmilzt bei 119°, läfst sich in kleinen Mengen ohne Zersetzung destillieren und besitzt in frischem Zustande einen fäkalen Geruch, der sich bei mehrmaligem Umkrystallisieren verliert. Alkalien lösen das Atroxindol, durch Kohlensäure wird es aus dieser Lösung wieder in Freiheit gesetzt. Ammoniakalische Silberlösung wird durch die Verbindung reduziert (Silberspiegel). Reduziert man o-Nitrohydratropasäure durch Zinn und konzentrierte Salzsäure ohne Abkühlung des Gemisches, so bildet sich neben Atroxindol ein in heifser verdünnter Salzsäure unlöslicher Körper vom Schmelzp. 195°, dessen Untersuchung wegen Mangel an Material nicht ausgeführt wurde. (Lieb. Ann. **227.** 262—77. Strafsburg.)

Emil Fischer und **J. Tafel**, *Über die Hydrazine der Zimtsäure.* 2. Abhandl. (vgl. **84.** 172). Dem in der ersten Abhandlung beschriebenen *Indazol* kommt nach den weiteren Untersuchungen der Vff. die Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\|\\N\end{matrix}>NH$ zu. Dagegen sind die Chinazolformeln beide unrichtig.

Das *Äthylchinazol* ist nämlich nicht dem Chinolin ähnlich konstituiert, wie man früher aus seiner Bildungsweise und seinem allgemeinen Verhalten geschlossen, sondern es enthält ebenso, wie das Indazol, einen fünfgliedrigen Seitenring und ist nach dem Schema: $C_6H_4<\begin{matrix}CH_4\\C\\N\end{matrix}>N-C_2H_5$ konstituiert. Durch dieses Resultat hat der Name Chinazol seine Bedeutung verloren, weshalb es zweckmäfsig erscheint, denselben aufzugeben und für die noch zu entdeckenden Basen zu reservieren, welche einen sechsgliedrigen Ring mit den beiden Stickstoffatomen der Hydrazingruppe enthalten. Die früher als Äthylchinazol bezeichnete Base ist nach der neuen Formel ein Derivat der Verbindung: $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>N$, welche mit dem Indazol isomer ist und für welche die Vff. den Namen *Isindazol* vorschlagen.

Das Äthylchinazol erhält dann den Namen Äthylmethylisindazol, und in ähnlicher Weise werden die Abkömmlinge der Base später bezeichnet werden. Den Beweis für die Richtigkeit der Indazolformel glauben Vff. gefunden zu haben in der Bildungsweise und den Umsetzungen zweier Indazolderivate:

der *Indazolessigsäure*, $C_6H_4<\begin{matrix}C-CH_2-COOH\\ |\quad\diagdown\\ N-NH\end{matrix}$,

und des:

Methylindazols, $C_6H_4<\begin{matrix}C-CH_3\\ |\quad\diagdown\\ N-NH\end{matrix}$.

Erstere entsteht durch gelinde Oxydation der Hydrazinzimmtsäure. Durch Abspaltung von Kohlensäure läſst sie sich einerseits in Methylindazol überführen; andererseits gewinnt man aus ihrer Bromverbindung durch Oxydation eine Monobromindazolcarbonsäure, welche bei der Behandlung mit Bromwasser Kohlensäure verliert und dasselbe Dibromid liefert, welches durch direkte Bromierung des Indazols entsteht. Damit ist der Zusammenhang der drei Indazolverbindungen zweifellos sicher gestellt.

Dasselbe oben erwähnte Äthylindazol läſst sich ferner mit Leichtigkeit aus dem o-Amidoacetophenol gewinnen. Behandelt man die Diazoverbindung des letzteren mit Natriumsulfit, so entsteht das diazoacetophenonsulfosaure Natrium, $C_6H_4<\begin{matrix}COCH_3\\ N=N-SO_3Na\end{matrix}$.

Letzteres geht durch Reduktion zunächst in das Hydrazinsalz über, und dieses liefert bei der Spaltung mit Salzsäure direkt Methylindazol. Beim Stehen in wässeriger Lösung verwandelt sich das Salz unter Wasserverlust in etne Verbindung mit der empirischen Formel $C_8H_7N_2SO_3Na$, welche Kupfer- und Silberlösung nicht mehr reduziert, mithin kein gewöhnliches Hydrazin mehr ist, und welche ferner, mit Salzsäure gelinde erwärmt, ebenfalls unter Abspaltung der Sulfogruppe Methylindazol bildet. Es ist wahrscheinlich, daſs dieses zweite Salz aus dem hydrazinacetophenonsulfonsauren Natron, $C_6H_4<\begin{matrix}CO-CH_3\\ N_2H_2-SO_3Na\end{matrix}$, in der Weise entsteht, daſs der Sauerstoff des Carbonyls mit den beiden Wasserstoffatomen der Hydrazinkette als Wasser austritt und dadurch eine Bindung zwischen dem Carbonylkohlenstoffe und den beiden Stickstoffatomen stattfindet. Das wasserärmere Salz erhält danach die Formel $C_6H_4<\begin{matrix}C-CH_3\\ |\quad\diagdown\\ N-N-SO_3Na\end{matrix}$ und ist als *methylindazolsulfonsaures* Natron zu bezeichnen.

Im Methylindazol, im Indazol und seinen sämtlichen Derivaten ist mithin die gleiche Verkettung der beiden Stickstoffatome mit dem einen am Benzolkerne haftenden Kohlenstoffatom vorhanden.

Bei den Isindazol- (Chinazol-) Verbindungen sind die Verhältnisse komplizierter. Das Äthylmethylisindazol (Äthylchinazol) wurde zuerst aus seiner Carbonsäure gewonnen, welche durch Reduktion der o-Nitrosoäthylamidozimtsäure entstand. Inzwischen ist von den Vffn. nachgewiesen, daſs hierbei zunächst die Äthylhydrazinzimtsäure entsteht und diese bei Luftzutritt unter Wasserverlust in die Äthylisoindazolessigsäure (Chinazolcarbonsäure) übergeht, eine Reaktion, welche offenbar analog der Umwandlung der nicht äthylierten Hydrazinzimtsäure in die Indazolessigsäure ist, und welche eine ähnliche Konstitution für Chinazol und Indazol vermuten läſst. Diese Auffassung wurde durch eine andere eigentümliche Bildungsweise des Äthylchinazols bestärkt. Die Base entsteht nämlich reichlich bei der Reduktion des o-Nitrosoäthylamidoacetophenons, wobei sich zunächst Äthylhydrazinacetophenon und dann durch Wasserabspaltung zwischen der Carbonyl- und der Amidogruppe Äthylmethylisindazol (Äthylchinazol): $\begin{matrix}C_6H_4\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix}C-CH_3\\ \diagdown\!\!\diagdown\\ N-N\end{matrix}$ bildet. Diese Auffassung der Isindazole (Chinazole) wird bestätigt durch das Verhalten jener Verbindungen bei der Oxydation.

Wenn die Äthylchinazolcarbonsäure (später als Äthylisindazolessigsäure bezeichnet) die Formel $\begin{matrix}C_6H_4\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix}C-CH_2-COOH\\ \diagdown\!\!\diagdown\\ N-N\end{matrix}$ besitzt, so muſs man bei geeigneter Oxydation eine Carbonsäure von der Formel $\begin{matrix}C_6H_4\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix}C-COOH\\ \diagdown\!\!\diagdown\\ N-N\end{matrix}$ gewinnen. Behandelt man Monobromäthylchinazolcarbonsäure in Eisessiglösung mit Chromsäure, so wird unter Abspaltung von Kohlensäure ein aldehydartiger Körper, $C_{10}H_9N_2OBr$, erzeugt, der bei der weiteren Oxydation in eine Carbonsäure, $C_{10}H_9N_2O_2Br$, übergeht.

Letztere verliert bei der Destillation Kohlensäure und verwandelt sich offenbar in ein Monobromäthylisindazol: $\begin{matrix} C_6H_3 \diagup CH \\ \quad\quad\quad \diagdown\!\!\diagdown \\ C_2H_5 \diagup N-N \end{matrix}$. Indazol und Isindazol sind dem Indol und seinen Derivaten ähnlich zusammengesetzt, aber sie unterscheiden sich von denselben durch ihre Eigenschaften. Zunächst sind sie viel stärkere Basen und gegen Oxydationsmittel viel beständiger als das Indol.

I. *Indazol.* Dasselbe wird aus der o-Hydrazinzimtsäure dargestellt, welche wiederum aus dem o-hydrazinzimtsulfonsauren Natron mittels konzentrierter Salzsäure erhalten wird. Indazol siedet bei 269—270°. Von den Salzen werden das Chlorid, Sulfat, Pikrat, Platindoppelsalz, die Silber- und Mercuriverbindung beschrieben. — Das *Nitrosoindazol* aus Indazol und Natriumnitrit erhalten, schmilzt bei 73—74°. — Das *Monobromindazol* entsteht aus der Monobromindazolcarbonsäure durch Erhitzen mit Wasser und schmilzt bei 124°. — *Dibromindazol* bildet sich beim Versetzen der wässerigen Lösung der Monobromverbindung mit Bromwasser, ferner aus der Monobromindazolcarbonsäure ebenfalls mit Bromwasser, und aus Indazol und Brom. Es schmilzt bei 239—240°. Natriumamalgam führt es in Indazol über. Das Dibromid enthält wahrscheinlich im Benzolkerne und dem Indazolringe je ein Bromatom substituiert. — *Äthylindazol*, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ | \diagdown \\ N-N-C_2H_5 \end{matrix}$, dargestellt durch Digestion von Indazol mit Jodäthyl bei 100° im geschlossenen Rohre, ist ein Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Von den Salzen sind am schönsten das Sulfat und Pikrat.

II. *Methylindazol* ensteht, wie erwähnt, leicht aus der o-Hydrazinverbindung des Acetophenons. Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Base dient das o-Amidoacetophenon, welches in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit zusammengebracht wird. Das Reaktionsprodukt wird mit Natriumsulfit versetzt und stehen gelassen, wobei sich die Sulfonsäureverbindung des Methylindazols, $C_8H_7N_2SO_3Na$, ausscheidet (s. oben), welche beim Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure das Methylindazol liefert. Man gewinnt letztere Base ebenso leicht aus dem bei obiger Reaktion entstehenden hydrazinacetophenonsulfonsauren Natron und Natriumamalgam. Das Methylindazol schmilzt bei 113° und siedet bei 280—281°; mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig; seine wässerige Lösung reduziert alkalisches Kupferoxyd nicht. Von Salzen werden das Chlorid, Sulfat, Pikrat, Platindoppelsalz, Mercuri- und Silberverbindung beschrieben. Salpetrige Säure verwandelt die Base in *Nitrosomethylindazol* (Schmelzp. 60,5°). — *Methyläthylindazol*, gewonnen aus Methylindazol und Jodäthyl, ein Öl mit einem an Chinolin erinnernden Geruche, bildet etwas beständigere Salze, als das Methylindazol. — Das *Dimethylindazol* schmilzt bei 70—80°.

III. *Indazolessigsäure*, $C_6H_4 < \begin{matrix} C-CH_2-COOH \\ | \diagdown \\ N-NH \end{matrix}$. Sie entsteht bei der Einwirkung von Luft oder Sauerstoff auf die kalte alkalische Lösung der Hydrazinzimtsäure, eine Oxydation, die sogar bei Gegenwart von Reduktionsmitteln erfolgt. Diazozimtsulfonsaures Natron geht mit warmer Salzsäure in Indazolessigsäure über. Die Säure krystallisiert in feinen, gelblich gefärbten Nadeln, welche bei 168—170° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen und dabei Methylindazol liefern. Charakteristisch ist ihr Kupfersalz, das in feinen grünen Nadeln mit 2 Mol. Wasser krystallisiert, in heifsem Wasser unlöslich und in heifsem Alkohol schwer löslich ist. Natriumnitrit verwandelt die Indazolessigsäure in schwefelsaurer Lösung in *Nitrosoindazolessigsäure*, $C_9H_7N_3O_3$, goldgelbe Nädelchen, welche bei 96° unter Zersetzung schmelzen. Aus Essigäther wird sie in gelben Kryställchen erhalten, die erst bei 123° schmelzen; es scheint mithin die Substanz in zwei Modifikationen mit verschiedenem Schmelzpunkte zu existieren. Mit Brom giebt die Indazolessigsäure eine Monobromsäure vom Schmelzpunkte 200°, welche letztere mit Kupferacetat einen in heifsem Wasser unlöslichen blafsgrünen Niederschlag erzeugt.

IV. *Zusammenhang zwischen Indazol und Methylindazol.* Wenn Methylindazol und Indazolessigsäure die Formeln:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C-CH_3 \\ | \diagdown \\ N-NH \end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_4 < \begin{matrix} C-CH_2-COOH \\ | \diagdown \\ N-NH \end{matrix}$$

besitzen, so läfst sich aus beiden die nämliche Carbonsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} C-COOH \\ | \diagdown \\ N-NH \end{matrix}$, erwarten.

Die daraufhin zielenden Versuche blieben erfolglos. Dagegen lieferte die Bromindazolessigsäure bei der Oxydation die *Monobromindazolcarbonsäure*, $C_6H_3Br<\begin{matrix}C—COOH\\ \diagdown\diagup\\ N—NH\end{matrix}$, feine gelbliche Nädelchen, welche beim Erhitzen mit Wasser auf 200° Monobromindazol abspalten. Bromwasser zersetzt die Carbonsäure in warmer essigsaurer Lösung zu Dibromindazol.

V. *Isindazolverbindungen.* Vff. modifizieren ihr früher angegebenes Verfahren der Darstellung der *Äthylisindazolessigsäure* dahin, daſs sie die Nitrosoäthylamidozimtsäure in Eisessig lösen und mit Zinkstaub zwischen 30—50° reduzieren, das Reaktionsprodukt nach dem Abfiltrieren, Entfernen des Eisessigs durch Verdampfen im Vakuum, Zusetzen von Wasser und Ausfällen des Zinks mit Luft schütteln und schlieſslich mit Salzsäure die Indazolessigsäure fällen. Als Zwischenprodukt entsteht Äthylhydrazinzimtsäure, welche beim Schütteln mit Luft sich zu obiger Säure oxydiert. Aus dem o-Äthylamidoacetophenon, dessen Darstellung in der Abhandlung genau beschrieben ist, entsteht bei der Umwandlung in Hydrazin eine Base, welche sich als identisch mit *Äthylmethylisindazol* (Äthylchinazol) erwies.

In derselben Weise wie dieses bildet sich aus dem Methyl-o-Amidoacetophenon das *Dimethylisindazol*, $C_9H_{10}N_2$, als hellgelbes, rasch zu farblosen Blättern erstarrendes Öl. Die Krystalle schmelzen bei 36,5°; FEHLING'sche Lösung wird nicht reduziert. Es werden auch einige Salze dieser Base beschrieben. — Wird die *Bromäthylisindazolessigsäure* mit Chromsäure oxydiert, so bildet sich zunächst ein Aldehyd, $C_{10}H_7N_2OBr$, lange, fast farblose Prismen vom Schmelzpunkte 88°. Bei weiterer Oxydation des letzteren wird die *Monobromisindazolcarbonsäure*, $C_9H_{10}N_2O_2Br$, erhalten, welche aus verdünntem Methylalkohol in eigentümlich gekrümmten Nadeln vom ungefähren Schmelzpunkte 210° krystallisieren und beim Erhitzen über den letzteren ein Sublimat von *Monobromäthylisindazol* geben. Letzteres schmilzt bei 48° und destilliert unzersetzt. (LIEB. Ann. **227**. 303—40. 6. Dez. 1884. [2. Febr. 1885.] Chem. Univ.-Laborat. Erlangen.)

Alfred Elbers, *Über einige Verbindungen der Hydrazine mit Keton- und Aldehydsäuren. Phenylhydrazinphenylglyoxylsäure*, $C_6H_5—NH—NH.CH(C_6H_5)COOH$, wird aus gleichen Molekülen von Phenylhydrazin und Phenylglyoxylsäure in salzsaurer Lösung erhalten. Ein Überschuſs des einen oder anderen Reagenz hat keinen Einfluſs auf die Beschaffenheit des Produktes. Phenylglyoxylsäure läſst sich mittels Hydrazin leicht nachweisen. Die Phenylhydrazinphenylglyoxylsäure ist in kaltem Wasser unlöslich, reduziert nicht FEHLING'sche Lösung und schmilzt bei 153° unter Kohlensäureabspaltung und Übergang in Benzylidenphenylhydrazin. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam liefert sie Phenylamidoessigsäure und Anilin. Neben denselben tritt als Zwischenprodukt bei vorsichtiger Anwendung des Natriumamalgams in reichlicher Menge *Phenylhydrazidophenylessigsäure*, $C_6H_5N_2H_2CH=(C_6H_5.COOH)$, auf, welche bei 158° unter Gasentwicklung schmilzt, leicht veränderlich ist, Silber- und alkalische Kupferlösung reduziert und durch ammoniakalische Kupferlösung zum groſsen Teil in Phenylhydrazinphenylglyoxylsäure zurückverwandelt wird. Beim Erhitzen auf 160—170° entsteht aus der Hydrazidosäure Benzylidenphenylhydrazin.

Die *Äthylphenylhydrazinphenylglyoxylsäure*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, wird aus Äthylphenylhydrazin und Phenylglyoxylsäure gebildet. Die Säure beginnt bei 109° zu erweichen, schmilzt bei 109,5° und wird beim Erhitzen unter Abspaltung von Äthylanilin und Bittermandelöl zersetzt. Bei der Darstellung der Glyoxylsäure entsteht noch ein zweiter Körper, welcher in rhombenförmigen, fast farblosen Tafeln vom Schmelzpunkte 111,5° krystallisiert und der Analyse zufolge die Zusammensetzung $C_{16}H_{17}N_3O$ besitzt. Man kann diese Verbindung als das Amid der *Äthylphenylhydrazinphenylglyoxylsäure* ansehen. Wird die Äthylphenylhydrazinphenylglyoxylsäure mit Natriumamalgam reduziert, so erhält man Äthylanilin und Phenylamidoessigsäure.

Die *Methylphenylhydrazinphenylglyoxylsäure*, in analoger Weise wie die vorhergehenden Verbindungen hergestellt, schmilzt bei 116° unter Blasenentwicklung, löst sich in Wasser beim Kochen mit teilweiser Zersetzung und Bildung von Bittermandelöl und liefert beim Erhitzen mit starken Mineralsäuren Phenylamidoessigsäure und Monomethylanilin. Bei der Darstellung der Glyoxylsäure entstehen bei 156° schmelzende, schwach gelbe Nadeln von der Zusammensetzung $C_{15}H_{15}N_3O$, die als das Amid der Methylphenylhydrazinphenylglyoxylsäure aufzufassen sind. Beim Erhitzen auf 120° spaltet sich letztere in *Benzylidenmethylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(CH_3)—N:CH.C_6H_5$ (Schmelzp. 104,5°), welches auch aus Benzaldehyd und Methylphenylhydrazin erzeugt werden kann.

Phenylhydrazinglyoxylsäure, $C_6H_5N_2H.CH.COOH$, entsteht aus salzsaurem Phenylhydrazin und glyoxylsaurem Kalk, färbt sich gegen 130° braun und zersetzt sich bei 137° unter Gasentwicklung. Beim Erhitzen liefert sie Anilin, Ammoniak, Blausäure und ein

sehr stechend riechendes Produkt. Natriumamalgam führt sie in *Phenylhydrazidoessigsäure* (Schmelzp. 157°) über, welche durch ammoniakalische Kupferlösung wieder in die Glyoxylsäure zurückverwandelt wird.

Äthylphenylhydrazinglyoxylsäure, $C_6H_5.C_2H_5N.N:CH.COOH$, gewinnt man aus glyoxylsaurem Kalk und salzsaurem Äthylphenylhydrazin; sie schmilzt bei 121° unter Zersetzung, löst sich in konzentrierter Salzsäure mit roter Farbe und zersetzt sich bei 150° in Ammoniak, Blausäure, Äthylanilin und harzige Produkte. Natriumamalgam reduziert die Säure zu einem, FEHLING'sche Lösung in der Wärme reduzierenden Öle, welches wahrscheinlich Äthylphenylhydrazidoessigsäure ist. *Phenylhydrazinmesoxalsäure*, $C_6H_5N_2H.C(COOH)_2$, aus Mesoxalsäure und salzsaurem Phenylhydrazin, schmilzt nicht konstant zwischen 158—164°, zeichnet sich durch grofse Krystallisationsfähigkeit aus, wird beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt total zersetzt und mit Natriumamalgam unter Anilinbildung gespalten. Äthylphenylhydrazin, mit der Natriumdisulfitverbindung des Glyoxals zusammengebracht, giebt das *Äthylphenylhydrazinglyoxal*, $C_6H_5.N_2.C_2H_2.N_2C_6H_5.C_2H_5$, welches bei 149,5° schmilzt. (LIEB. Ann. **227**. 340—57. 6. Dez. 1884. [2. Febr. 1885.] Chem. Laborat. d. Univ. Erlangen.)

Alfred Elbers, *Verbindungen des Benzaldehyds mit salzsaurem Anilin und Zinnchlorid*. Wenn man Benzaldehyd auf Anilin in konz. salzsaurer Lösung oder bei Gegenwart von Zinnchlorid einwirken läfst, so entstehen gelbe Krystalle in reichlicher Menge. Das aus Benzaldehyd und Anilin entstandene Produkt war in einen zur Analyse geeigneten Zustand nicht zu bringen. Es wurde daher das Verhältnis zwischen Anilin und Benzaldehyd durch indirekte Bestimmung ermittelt, und ergab sich dabei, dafs die Verbindung aus gleichen Molekülen beider Körper besteht; sie ist nur bei Gegenwart von konz. Salzsäure beständig.

Der aus Bittermandelöl, Anilin und Zinnchlorid entstehende gelbe Niederschlag läfst sich durch heifse Salzsäure in einen löslichen, hellgelben, und einen sehr schwer löslichen, etwas dunkler gefärbten Körper scheiden. Ersterer ist mit dem aus Bittermandelöl und Anilin allein gebildeten identisch, letzterer scheint aus 2 Mol. salzsaurem Anilin, 1 Mol. Zinnchlorid und 3 Mol. Benzaldehyd zu bestehen. (LIEB. Ann. **227**. 357—59. 6. Dezemb. 1884. [2. Febr. 1885.] Chem. Lab. d. Univ. Erlangen.)

Hugo Erdmann, *Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf die beiden Phenylcrotonsäuren*. Die von PERKIN (**76**. 54; **77**. 258. 534) zuerst dargestellte *Phenylmethacrylsäure*, $C_6H_5—CH=C<^{CH_3}_{COOH}$, erhält man bequem aus propionsaurem Natron (14 Mol.) und Benzalchlorid (1 Mol.) bei acht- bis zehnstündigem Erhitzen im Paraffinbade bei 150°. Die aus ihrem Bariumsalze freigemachte Säure zeigte den Schmelzpunkt 78° (CONRAD und BISCHOFF, **80**. 739). Für die Erkennung sowohl als für die Reinigung der Säure ist ihre grofse Krystallisationsfähigkeit aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin von Interesse, wobei sie sich in langen, büschelförmig vereinigten Nadeln von brillantem Diamantglanz abscheidet.

Beim Kochen von Phenylmethacrylsäure mit konzentrierter Schwefelsäure entstand neben Kohlensäure ein Kohlenwasserstoff, welchem der Elementaranalyse und der Dampfdichtebestimmung zufolge die Formel $C_{18}H_{20}$ zukommt, und welchen Vf. *Methronol* nannte. Derselbe stellt eine weingelbe Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruche vor und siedet bei 322—323°. Bei Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure und von einem Gemisch dieser mit konzentrierter Schwefelsäure auf das Methronol entstehen gelbe Nitroverbindungen, welche auf keine Weise krystallisiert erhalten werden konnten. Rauchende Schwefelsäure löst das Methronol bei gelindem Erwärmen; durch Eintragen in Wasser und Neutralisieren mit Bariumcarbonat wurde ein Bariumsalz erhalten, welches in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich war, aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Brom gab mit Methronol ein halbflüssiges Produkt. — Bei der Oxydation des *Methronols* mittels Kaliumdichromat und Schwefelsäure bildeten sich Orthobenzoylbenzoesäure, Essigsäure, Benzoesäure, Kohlensäure und Anthrachinon.

Diese Resultate, nach welcher das Methronol eine augenscheinliche Analogie mit dem von FITTIG aus der Isatropasäure dargestellten Atronol (**81**. 232) zeigt, legten die Vermutung nahe, dafs die Phenylmethacrylsäure sich analog der Atropasäure leicht werde polymerisieren lassen, aber die in dieser Absicht gemachten Versuche schlugen fehl. Das Verhalten der Phenylmethacrylsäure ist von dem der Zimtsäure wesentlich verschieden. Das Methronol ist nach dem Vf. Phenyldimethyltetrahydronaphtalin:

$$C_6H_5\rangle CH—CH—CH_3$$
$$C_6H_4—CH_2—CH—CH_2$$

Die *Phenylisocrotonsäure*, nach der Methode von JAYNE (**83.** 403) dargestellt, wird beim Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure zunächst in das isomere Phenylbutyrolakton umgewandelt, aus dem dann durch fortgesetzte Einwirkung wieder saure Körper entstehen (u. a. eine Phenylcrotonsäure vom Schmelzp. 179°). Je nach der Konzentration der Säure und der Dauer des Erhitzens scheinen dabei ganz verschiedene Körper aufzutreten. Will man nur die erste Umwandlung in das Lakton bewirken, so verdünnt man am besten die Schwefelsäure mit etwas mehr als dem gleichen Volum Wasser und erwärmt die Phenylisocrotonsäure damit bis zum Kochen.

(Zu dieser Abhandlung bemerkt FITTIG, daſs weitere Versuche ihm gezeigt hätten, daſs ganz allgemein die ungesättigten Säuren, aus welchen durch Anlagerung von BrH etc. Laktone entstehen, schon beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in die isomeren Laktone übergehen, und da die Laktone der Fettreihe durch Schwefelsäure nicht oder nur äuſserst langsam weiter verändert werden, so kann man die Reaktion mit Vorteil zur Darstellung der Laktone benutzen.) (LIEB. Ann. **227.** 247—261. Straſsburg.)

Kleine Mitteilungen.

Gelatiniertes Benzin zum Fleckenreinigen, von AD. VOMACKA. Wenn man 120 g weiſser Seife in 180 g heiſsen Wassers löst, der Lösung 30 g konz. Salmiak zusetzt, diese Lösung mit Wasser auf 750 g und darauf mit Benzin auf 1000 g ergänzt, so erzielt man eine gelatinierte Mischung. Von dieser liefern ein Teelöffel mit 280 g Benzin unter Schütteln gemischt, die eben zum Fleckputzen empfohlene Gelatine. Es ist nicht zu leugnen, daſs diese Mischung alles enthält, was zur Fleckreinigung von Stoffen empfohlen werden kann. Es ist Seife, Salmiakgeist und Benzin. Ihr Vorzug liegt darin, daſs das Benzin in dieser Form weniger flüchtig, also nicht so feuergefährlich ist, daſs sie sich besser handhaben läſst, und daſs sie ein Präparat liefert, welches in dieser Form sich gut wird einführen lassen. (Rundschau Leitmeritz; Ind.-Bl. **22.** 30.)

Inhalt: Berthelot, Die Temperaturskala und die Molekulargewichte 260; Bezieh. zwischen den Verbrennungstemperaturen, den spez. Wärmen, der Dissociation und dem Drucke explosiver Gasgemenge 263. — Berthelot und Vieille, Spez. Wärme der gasförmigen Elemente 260; Einfluſs der Dichte detonierender Gasgemenge auf den Druck 263; Explosive Gasgemenge 263; Relative Geschwindigk. der Verbrenn. detonierender Gasgemenge 263; Über den entwickelten Druck bei Explosion der Gasgemenge 263. — Berthelot und Werner, Isomerie der aromat. Reihe 261. — Chancel, G., Charakter. Reaktion der sekundären Alkohole 263. — Elbers, A., Verbb. der Hydrazine mit Keton- und Aldehydsäuren 270; Verbindungen des Benzaldehyds mit salzsaurem Anilin und Zinnchlorid 271. — Erdmann, H., Einwirkung von Schwefelsäure auf die beiden Phenylcrotonsäuren 271. — Fischer, E., und J. Tafel, Hydrazine der Zimtsäure 267. — Forcrand, de, Ammoniumglyoxaldisulfit 266. — Frankland, P. F., Leuchtkraft der Kohlenwasserstoffe 263. — Geuther, A., Zur Geschichte des Acetylacetessigäthers 266. — Mareck, Fr., Vorlesungsversuche für Schulen 257. — Scherks, E., Oxymaleïnsäure u. Oxycitraconsäure 265. — Schöne, H., Chlorcarbonylsulfamyl 265. — Trinius P., Derivate d. Hydratropasäure u. die künstl. Bildung der Phloretinsäure 266. — Truchot, Ch., Ammoniumfluosilikat 260. — Vomacka, Ad., Gelatin. Benzin zum Fleckenreinigen 272. — Werner, E., Substit. des Phenolwasserstoffes durch Brom 260. — Zulkowsky, Abscheid. von plasmat. Wasser u. Niederschlägen durch Äther 261.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 4 ist erschienen.

№ 15. **Chemisches** 15. April 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

C. Friedel und J. M. Crafts, *Über die zersetzende Wirkung des Aluminiumchlorids auf gewisse Kohlenwasserstoffe.* Die Vff. sahen sich durch die Arbeiten von ANSCHÜTZ und IMMENDORFF (Ber. Chem. Ges. **17**. 2816) und JACOBSEN (Ber. Chem. Ges. **18**. 338) veranlaßt, die Resultate, die sie bei ihren Arbeiten über die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Kohlenwasserstoffe erlangt haben, zu veröffentlichen.

1. *Triphenylmethan.* Wird Triphenylmethan mit einem Drittel seines Gewichts Aluminiumchlorid zehn Stunden lang auf 120° erhitzt, so zersetzt es sich fast vollständig. Das einzige Produkt, welches durch Destillation mit Wasserdampf isoliert werden konnte, ist das Benzol ohne nachweisbare Mengen von Toluol. Der Rückstand ist ein Kohlenwasserstoff von dem Aussehen des Asphalts, welcher sich bei der Destillation zersetzt. Erhitzt man das Triphenylmethan mit seinem sechs- bis achtfachen Gewicht Benzol und seinem gleichen Gewicht Aluminiumchlorid zehn Stunden lang auf eine Temperatur, welche noch unterhalb des Siedepunktes des Benzols liegt, so läßt sich durch Destillation mit Leichtigkeit Diphenylmethan isolieren. Man erhält ungefähr ein Drittel des angewandten Triphenylmethans, von dem sich ein Teil noch im Rückstande befindet.

2. *Diphenyl.* Dieses giebt beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid Benzol und harzige Produkte, welche in der Regel bei Reaktionen dieser Art auftreten.

3. *Hexamethylbenzol und Durol.* Das erstere wird durch Aluminiumchlorid bei gelinder Wärme leicht angegriffen; nimmt man $^1/_{10}$ Aluminiumchlorid, so entwickelt sich in regelmäßigem Strom ein chlorfreies Gas, welches reicher an Kohlenstoff ist, als Methan und Aethan und durch Brom nicht absorbiert wird. Nach der Behandlung mit Wasser kann man durch fraktionierte Destillation Pentamethylbenzol, Durol und schwächer methylierte Kohlenwasserstoffe isolieren. Das Durol giebt bei gleicher Behandlung flüssige Kohlenwasserstoffe, Trimethylbenzole und Xylole. JACOBSEN beobachtete beim Erhitzen von einem Teile Aluminiumchlorid und zwei Teilen Hexamethylbenzol auf 190—200° Entwicklung von Methylchlorid, Pentamethylbenzol, Durol und Isodurol. Über dieselben Zersetzungsprodukte mit Ausnahme des Methylchlorids haben die Vff. schon vor längerer Zeit veröffentlicht. Der Unterschied liegt wahrscheinlich nur an der Menge des angewendeten Methylchlorids. In allen diesen Fällen wirkt das Aluminiumchlorid, indem es die Phenyl- oder Methylgruppe eliminiert und Wasserstoff dafür einführt, also eine umgekehrte Reaktion veranlaßt, als diejenige ist, welche zur Synthese dieser Kohlenwasserstoffe führt.

4. *Naphtalin.* Das Naphtalin liefert, wenn es mit $^1/_4$ Aluminiumchlorid destilliert wird, ein Gemenge von flüssigen Kohlenwasserstoffen, denen noch Naphtalin beigemischt ist, wenigstens solange man nicht mehrmals hintereinander mit demselben Reagens destilliert.

Die Zersetzungsprodukte sind Benzol und ein Gemenge von Naphtalinhydrüren, die schwer voneinander zu trennen sind, und von denen das eine in Schwefelsäure unlöslich ist und sich an der Luft nicht oxydiert, während die anderen leicht Sulfoverbindungen

geben, die sich rasch an der Luft verändern, ebenso wie die Kohlenwasserstoffe, von denen sie derivieren. Die Zersetzungsprodukte sind durchaus anders, wenn man bei niedriger Temperatur arbeitet, und zwar sowohl unter Zusatz von Benzol bei dem Siedepunkt des Gemenges, als auch ohne einen solchen Zusatz zwischen 100° und 160°. Man erhält dann in ziemlich beträchtlichen Mengen Isodinaphtyl und flüssige, damit gemengte Kohlenwasserstoffe, welche bei derselben Temperatur destillieren und wasserstoffreicher sind; es scheinen dies Naphtalinhydrüre zu sein. Erhitzt man das Dinaphtyl mit Aluminiumchlorid, so entstehen keine flüchtigen, sondern flüssige Kohlenwasserstoffe, gemengt mit einer Menge anderer, welche die Eigenschaften der Naphtalinhydrüre besitzen.

5. *Benzol.* Das Benzol wird bei seinem Siedepunkt durch Aluminiumchlorid wenig angegriffen; wenn man es aber 48 Stunden lang mit einem Viertel seines Gewichtes Al_2Cl_6 in einem geschlossenen Gefäfs auf 180—200° erhitzt, so erleidet es eine partielle Zersetzung bis etwa zu einem Drittel der angewendeten Menge. Beim Öffnen des Rohres entweicht kein Gas. Nach der Behandlung mit Wasser kann man durch fraktionierte Destillation folgende Hauptprodukte isolieren: Toluol, Siedepunkt 110°, leicht zu erkennen durch seine Umwandlung in Benzylchlorid; Äthylbenzol, Siedepunkt 135°, welches durch Brom in der Wärme leicht in Styrolbromid vom Schmelzpunkt 69,5° übergeführt werden kann, endlich Diphenyl, Siedepunkt 254°, Schmelzpunkt 70°.

Hieraus folgt, dafs eine gewisse Anzahl Benzolmoleküle zersetzt worden sind unter Bildung von Methyl- und Äthylgruppen, welche sich mit anderen Benzolmolekülen verbinden und diese in Toluol und Äthylbenzol umwandeln; zugleich giebt ein Teil des Benzols Wasserstoff ab und verwandelt sich in Diphenyl. Es hat also einerseits eine Hydrogenation und andererseits eine Deshydrogenation stattgefunden.

6. *Toluol.* Toluol giebt unter den gleichen Bedingungen beim Erhitzen auf 200° analoge Resultate. Durch fraktionierte Destillation lassen sich von dem unveränderten Anteil des Toluols folgende Körper isolieren: Xylol, ein bei 160° siedender Kohlenwasserstoff, welcher ein Äthyltoluol ist, und höhersiedende Verbindungen, von denen Ditolyl nicht isoliert werden konnte. Ein bei 280° siedender Kohlenwasserstoff ergab bei der Analyse einen höheren Wasserstoffgehalt als der Formel des Ditolyls entspricht, vielleicht ist er ein Hydrür des letzteren.

Das Xylol wurde durch Chromsäuremischung oxydiert und verwandelte sich dabei in eine in Wasser unlösliche Säure, deren Silbersalz bei der Analyse soviel Silber gab, als der Formel eines Phtalates entspricht. Der Kohlenwasserstoff enthält also *p*-Xylol. Das Äthyltoluol lieferte bei derselben Behandlung ein Gemenge von Säuren, von denen die eine im Wasser unlöslich, die andere darin etwas löslich ist. Die erstere sublimiert, ohne zu schmelzen, die zweite schmilzt bei 320°; alle beide sublimieren alsdann. Sie zeigen die Eigenschaften der Terephtal- und Isophtalsäure.

Alle diese Thatsachen haben die Vff. bereits vor mehr als sechs Monaten in der Société chimique zu Paris veröffentlicht, nachdem Anschütz und Immendorff angekündigt hatten, dafs sie durch Erhitzen bis zum Siedepunkt von Toluol mit Aluminiumchlorid die Bildung von Benzol und Xylol unter Anwendung von *m*-Xylol: Benzol, Toluol, Mesitylen und Pseudocumol, und endlich aus Äthylbenzol: Benzol und Diäthylbenzol erhalten haben. Seit dieser Veröffentlichung von Anschütz und Immendorff haben die Vff. Toluol gleichfalls bis zum Siedepunkt am Rückflufskühler erhitzt, und zwar mit 20 p. c. Aluminiumchlorid in Perioden von 5—48 Stunden. Dieser Unterschied in der Dauer des Versuchs scheint nicht von wahrnehmbarem Einfluſs auf die Resultate zu sein.

Um zu sehen, ob vielleicht eine Verunreinigung des Toluols die Entstehung einiger der genannten Zersetzungsprodukte veranlafst haben könnte, wurde derjenige Anteil, der sich der Reaktion entzogen hatte, mehrmals destilliert. Er siedete konstant zwischen 110° und 112° und gab dieselben Zersetzungsprodukte als das ursprüngliche Material. Man vereinigte hierauf die Produkte dieser verschiedenen Operationen und fraktionierte sie zusammen. Im ganzen war 1 kg Toluol angewendet worden. Man isolierte schliefslich 28 g fast reines Xylol, neben reichlichen Mengen von *p*-Xylol. Das Gesamtprodukt, welches Methylderivate des Benzols enthalten konnte und zwischen 120 und 270° destillierte, betrug im ganzen 85 g. Die Vff. sind damit beschäftigt, zu untersuchen, ob dieses Gemenge wirklich Methylbenzole oder andere Kohlenwasserstoffe enthält.

Zwischen 270 und 450° wurden noch 58 g Destillat gewonnen, von welcher der zwischen 360 und 410° siedende Anteil Krystalle abschied, die die Eigenschaften des Anthracens und Methylanthracens besafsen, woraus sich ergiebt, dafs die Reaktion nicht einfach in einer Wanderung der Methylgruppen besteht.

Es wurde ferner eine kleine Menge Benzol (weniger als 10 g unter 90° siedend) erhalten, dessen Bildung ebenfalls dieser Annahme nicht entspricht. Es ist wahr, dafs ein Teil des Benzols möglicherweise während des Versuchs verflüchtigt sein konnte, doch scheint es nicht, dafs dieser irgendwie beträchtlich gewesen ist. Die Vff. beabsichtigen,

den Versuch nochmals in einem geschlossenen Gefäfs zu wiederholen, um einen solchen Verlust zu vermeiden und besonders um den Zutritt der Luft zu verhindern, welcher immerhin einen gewissen Einfluſs auf die Resultate ausüben könnte. In der That konnte aus den Reaktionsprodukten eine gewisse Menge Phenol abgeschieden werden, welches sich infolge einer von den Vff. schon vor längerer Zeit mitgeteilten Reaktion gebildet hatte. Übrigens entsteht unter dem Einfluſs der Luft nicht bloſs Phenol, sondern auch eine beträchtliche Menge von Kondensationsprodukten. Die Vff. heben hervor, daſs ANSCHÜTZ und IMMENDORFF, als auch JACOBSEN unter solchen Umständen gearbeitet haben, welche die Vff. zu vermeiden suchten.

Die Untersuchung der Zersetzungsprodukte durch Aluminiumchlorid besitzen insofern ein besonderes Interesse, als sie zur Verifikation der von den Vff. früher gegebenen Theorie über die Wirkungsweise des Aluminiumchlorids dienen kann. Bekanntlich haben diese angenommen, daſs sich in geringer Menge eine metallorganische Verbindung bildet, welche z. B. die Reste eines Moleküls Benzol und eines Moleküls Aluminiumchlorid enthält, welche ein Atom Wasserstoff, bezw. ein Atom Chlor abgegeben haben:

$$C_6H_6 + Al_2Cl_6 = C_6H_5.Al_2Cl_5 + HCl.$$

Die Annahme einer solchen metallorganischen Verbindung macht die Einwirkung von organischen Chloriden, Sauerstoff, Schwefel und Säureradikalen leicht verständlich, ebenso lassen sich aber auch die oben beschriebenen Zersetzungen dadurch erklären. Wenn das Aluminiumchlorid mit Benzol die Verbindung $C_6H_5Al_2Cl_5$ bildet, so wird diese sich durch die Wärme leicht in Diphenyl und in ein Subchlorid des Aluminiums zersetzen können; letzteres giebt mit Salzsäure wieder Aluminiumchlorid und Wasserstoff. Hierdurch erklären sich die oben angeführten reduzierenden Wirkungen, welche so energisch sind, daſs sie ein Zerreiſsen des Benzolkerns unter Bildung von Methyl und Äthyl bewirken, ähnlich wie bei der von BERTHELOT beobachteten Zersetzung des Benzols durch Jodwasserstoffsäure in Propan.

Die Bildung des Dinaphtyls erklärt sich ebenso wie diejenige des Diphenyls.

Was die Abspaltung der Phenyl- und Methylgruppen betrifft, so lassen sie sich durch die Bildung von Methylchlorid oder eines anderen Chlorids der Fettreihe neben der metallorganischen Verbindung erklären:

$$C_6H_5.CH_3 + Al_2Cl_6 = C_6H_5.Al_2Cl_5 + CH_3Cl.$$

Das Methylchlorid tritt aber nicht bei allen Reaktionen auf, und zwar entweder, weil es sofort auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe einwirkt, oder weil es andere Umwandlungen erleidet; aber es ist begreiflich, daſs seine Bildung durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas begünstigt werden muſs, was JACOBSEN in der That gezeigt hat. (C. r. **100.** 692—98. [9.] März.)

J. Sakurai, *Notiz über das Methylenchlorjodid.* Dasselbe wurde durch Erhitzen von Methylenjodid mit Jodchlorid dargestellt; es bildet ein farbloses Öl, das bei 109—109,5° siedet, vom spez. Gewichte 2,447 bei 11° und 2,444 bei 14,5° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Es ist identisch mit der vom Vf. früher aus Methylenquecksilberchlorjodid und Jod erhaltenen Substanz, woraus er schlieſst, daſs dieser Quecksilberverbindung die Formel $CH_2Cl.HgJ$ zukommt. (Chem. N. **51.** 102. 27. [19.] Febr.; London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **47.** 198—200.)

De Forcrand, *Bildungswärme des Ammoniumglyoxaldisulfits.* Der Vf. hat in seiner letzten Mitteilung (S. 266) gezeigt, daſs das Ammoniumglyoxaldisulfit, wenn es nach der von DEBUS beschriebenen allgemeinen Methode (Einwirkung von gelöstem Glyoxal auf die Disulfite) in der Kälte bereitet wird, keine anormale Zusammensetzung hat, sondern daſs seine Formel die eines wasserhaltigen Körpers:

$$C_4H_2O_4.2(NH_4O.S_2O_4)H_2O_2,$$

ist, wie die übrigen Verbindungen derselben Reihe.

Die Lösungswärme dieses Körpers wurde gleich +10,91 cal für 1 Äq. (256 g), gelöst in dem 50fachen Gewichte Wasser von +10° gefunden. Die Bestimmung der Wärmemenge, welche bei der Reaktion des gelösten Glyoxals auf gelöstes Ammoniumdisulfit entwickelt wird, ist mit besonderen Schwierigkeiten verbunden. Von den drei Methoden, welche der Vf. für die Darstellung des Natriumglyoxaldisulfits angewendet hat, sind nur die beiden ersten brauchbar, während die dritte wegen der Langsamkeit geringere Genauigkeit giebt.

Erste Methode. Einwirkung des gelösten Ammoniumdisulfites auf gelöstes Glyoxal. Die Verbindung ist nach 30 Minuten vollendet. Man erhält +14,00 cal für 1 Äq. Glyoxal bei 10°, also:

$C_4H_2O_4$ gelöst + $2(NH_4O.S_2O_4)$ gelöst = $C_4H_2O_4.2(NH_4O.S_2O_4)H_2O_2$ gelöst +14,00 cal.

Zweite Methode. Das in Wasser gelöste Glyoxaldisulfit wird durch eine überschüssige Base (4 Äq.) zersetzt, wodurch es sich spaltet, indem das Glyoxal in Glykolat und das Disulfit in neutrales Sulfit umgewandelt wird. Diese beiden letzten Reaktionen sind thermisch bekannt. Der Vf. hat zuerst die Zersetzung durch Ammoniak bewirken wollen, allein sie verläuft dann äußerst langsam und giebt keine genauen Resultate, da zugleich andere Verbindungen entstehen. Er erhielt +16,00 cal, woraus sich berechnet:

$$C_4H_2O_4 \text{ gelöst} + 2(NH_4O.S_2O_4) \text{ gelöst} \quad . \quad . \quad +22{,}26 \text{ cal ungefähr},$$

welches Resultat von dem obigen beträchtlich abweicht. Hierauf wurde überschüssiges Natron (6 Äq.) angewendet. Die Reaktion dauerte kaum 20 Minuten und ergab +32,73 cal bei 11° für 1 Äq. Glyoxal. Hieraus ergiebt sich folgende Rechnung:

$$C_4H_2O_4.2(NH_4O.S_2O_4)H_2O_2 \text{ gelöst} = C_4H_2O_4 \text{ gelöst} + 2(NH_4O.S_2O_4) \text{ gelöst} \quad - x$$
$$C_4H_2O_4 \text{ gelöst} + 2NaO \text{ gelöst} = C_4H_2NaO_6 \text{ gelöst} + NaO \text{ gelöst} \quad . \quad . \quad +18{,}40 \text{ cal}$$
$$2(NH_4O.S_2O_4) \text{ gelöst} + 4NaO = 4(NaO.SO_2) \text{ gelöst} + 2NH_3 \text{ gelöst} \quad . \quad . \quad +28{,}77 \text{ „}.$$

Da die Summe dieser drei Reaktionen +32,73 cal beträgt, so erhält man:

$$x = +14{,}44 \text{ cal}.$$

Diese Zahl stimmt mit der ersten ziemlich gut überein, und man kann deshalb als Mittel +14,22 cal für:

$$C_4H_2O_4 \text{ gelöst} + 2(NH_4O.S_2O_4) \text{ gelöst} = C_4H_2O_4.2(NH_4O.S_2O_4).H_2O_2 \text{ gelöst}$$

annehmen.

Zur Kontrolle versetzte man die nach der ersten Methode erhaltene Flüssigkeit mit 6 Äq. Natron, wodurch derselbe Endzustand erreicht wird; man erhielt +32,85 cal.

Da die Lösungswärme der krystallisierten Verbindung und die ihrer Elemente bekannt ist, so berechnet sich aus den vorstehenden Zahlen:

$$C_4H_2O_4 \text{ fest} + 4SO_2 \text{ Gas} + 2NH_3 \text{ Gas} + 4HO \text{ fest} = C_4H_2O_4.2(NH_4O.S_2O_4).H_2O_2 \text{ fest}$$
$$+84{,}85 \text{ cal},$$

oder wenn man die 4 HO flüssig annimmt: 87,72 cal; endlich für die gelöste Verbindung: +73,94 und +76,81 cal.

Bezieht man die Resultate auf festes Ammoniumdisulfit, so ergiebt sich:

$$C_4H_2O_4 \text{ fest} + 2(NH_4O.S_2O_4) \text{ fest} + 2HO \text{ fest} = C_4H_2O_4.2(NH_4O.S_2O_4)H_2O_2 \text{ fest}$$
$$+16{,}07 \text{ cal},$$

und für flüssiges Wasser +17,50 cal; endlich für die gelöste Verbindung +5,16 cal und +6,59 cal.

Vergleicht man diese Zahlen mit denjenigen, welche der Vf. früher für das Natron-, Kalium- und Bariumsalz erhalten hat, so ergiebt sich für die Reaktion:

$$C_4H_2O_4 \text{ gelöst} + 2(Mo.S_2O_4) \text{ gelöst} = \text{gelöstes Glyoxaldisulfit};$$

M = NaO	+11,03 cal	M = KO . . .	+14,96 cal
M = BaO	+10,69 „	M = NH_4O . . .	+14,22 „

und wenn man die Resultate auf die gefällte Verbindung bezieht:

$$+20{,}69, \quad +28{,}36, \quad +19{,}37, \quad +25{,}13 \text{ cal}.$$

Man kann auch die Neutralisationswärme der glyoxaldischwefligen Säure durch diese vier Basen berechnen und die Zahlen mit denjenigen vergleichen, welche für die schweflige Säure gelten:

	$(C_4H_2O_4.2S_2O_4)$ gelöst	$2S_2O_4$ gelöst
NaO gelöst . . .	+ 16,55 cal × 2	+ 16,65 cal × 2
KO	+ 18,46 „ × 2	+ 16,60 „ × 2
BaO	+ 17,28 „ × 2	+ 17,26 „ × 2 (Salz teilweise gel.)
NH_4O	+ 16,27 „ × 2	+ 14,78 „ × 2.

Für das Natronsalz sind beide Zahlen gleich, für die übrigen Salze aber die der schwefligen Säure entsprechenden kleiner, selbst für den Baryt, wenn man erwägt, daß das Salz teilweise gelöst war. Diese Differenzen addieren sich zu der Bildungswärme von $C_4H_2O_4$ gelöst + $2S_2O_4$ gelöst (+11,24 cal) und erklären die Stabilität der Verbindungen in gelöstem Zustande. (C. r. **100**. 748–51. [9.*] März.)

P. de Clermont und **P. Chautard**, *Über das Jodaceton.* Das Jod wirkt auf Aceton ein und bildet Jodaceton. Wenn man beide Körper bei passender Temperatur zusammenbringt, so löst sich das Jod in dem Aceton, das Gemenge erhitzt sich, nimmt eine tief dunkle Farbe an und nach mehrstündigem Erhitzen bis zum Siedepunkte ist die Reaktion vollendet. Aber die Jodwasserstoffsäure, welche hierbei entsteht, greift das Jodaceton an und zerstört es fast in demselben Maſse, als es sich bildet; infolgedessen erhält man eine rotbraune Masse, welche zum gröſsten Teile aus einer schwarzen, harzigen Materie besteht, die ein Zersetzungsprodukt des Jodacetons durch Jodwasserstoffsäure ist. Aufserdem findet sich nur eine kleine Menge nicht angegriffenes Jodaceton vor, welches durch seinen charakteristischen Geruch zu erkennen ist, allein Jod gelöst enthält, so daſs es nicht davon zu trennen ist.

Um diese nachteilige Einwirkung der Jodwasserstoffsäure zu verhüten, haben die Vff. das Jod bei Gegenwart von Jodsäure auf das Aceton einwirken lassen und auf diese Weise groſse Mengen vollkommen reines Monojodaceton erhalten. Man verfährt am besten folgendermaſsen:

In einen Ballon von 3 l bringt man 200 ccm reines, bei 56—58° siedendes Aceton, 100 g Jod und 40 g Jodsäure.

Die Reaktion beginnt in der Kälte, indem sich das Gemenge schwach erhitzt. Man läſst es acht Tage lang stehen und erhitzt es nach dieser Zeit im Wasserbade am Rückflufskühler, bis das Aceton, welches aus letzterem zurückfliefst, völlig farblos ist. Die Operation dauert in der Regel zwei bis drei Stunden. Man versetzt die Masse mit $^1/_2$ l Wasser und schüttelt stark. Dieses Waschen hat zum Zweck, das überschüssige Aceton und die nicht angegriffene Jodsäure zu entfernen. Ein einmaliges Waschen genügt; man muſs einen Überschuſs von Wasser verhüten, denn das Jodaceton löst sich beim Umschütteln in Wasser. Das Jodaceton sammelt sich am Boden des Gefäſses als ein schweres, fast farbloses Öl an, welches von dem Waschwasser durch einen Scheidetrichter getrennt, dann schnell über geschmolzenem Chlorcalcium und zuletzt im Vakuum bei Abschluſs des Lichtes getrocknet wird. Nach 12—24 Stunden beginnt es, sich zu zersetzen. Das frisch bereitete Produkt hat die Zusammensetzung $CH_2J—CO—CH_3$.

Das Jodaceton ist eine klare, flüchtige, stark ätzende, nicht brennbare Flüssigkeit vom spez. Gewichte 2,17 bei 15°. Es ist farblos, bräunt sich aber im Lichte. Durch Wärme wird es zersetzt und läſst sich nicht unverändert, selbst nicht im Vakuum, destillieren. Sein Geruch ist erstickend, und seine Dämpfe reizen die Schleimhäute, besonders die der Augen derart, daſs es nicht möglich ist, in einem Raume zu verweilen, in welchem auch nur wenig davon verschüttet worden ist.

Man kann mit diesem Körper daher nur im Freien arbeiten, und selbst dann ist seine Darstellung und Reinigung eine sehr peinliche Arbeit.

Der Vf. beschreibt die Reaktionen des Jodacetons, wovon zu erwähnen ist, daſs durch Einwirkung von Säuren ein symmetrisches Dijodaceton, $CH_2J—CO—CH_2J$, durch Erhitzen mit geschmolzenem Kaliumacetat in alkoholischer Lösung der Äther $CH_3—CO—CH_2$ ($C_2H_3O_2$) entsteht. (C. r. **100**. 745—47. [9.*] März.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Arnaud, *Untersuchungen über die Farbstoffe der Blätter: Identität des orangeroten Farbstoffes mit dem Carotin*, $C_{18}H_{24}O$. Der Vf. hat die verschiedenen Farbstoffe der Blätter durch successives Auswaschen zu trennen versucht und benutzte dazu nach und nach verschiedene neutrale Lösungsmittel. Hierbei erhielt er unter anderem einen vollkommen krystallinischen orangeroten Körper, welcher ein sehr intensives Färbevermögen besitzt. Dieser Farbstoff ist bereits von Bougarel (**77**. 469) dargestellt worden, und auch Fremy hat bei seinen Untersuchungen über das Chlorophyll die Bildung orangeroter Krystalle beobachtet.

Nach dem folgenden Verfahren gelingt es leicht, aus Spinat eine gewisse Menge des orangeroten Farbstoffes auszuziehen. Die Blätter werden im Vakuum getrocknet, zu Pulver zerrieben und mit Petroleumäther erschöpft durch wiederholtes Macerieren in der Kälte. Hierbei gehen die gelben und roten Farbstoffe zuerst in Lösung, und das Chlorophyll bleibt unlöslich, vorausgesetzt, daſs das Macerieren nicht zu lange fortgesetzt wird. Der Petroleumäther sättigt sich ziemlich rasch; man destilliert ihn gröſstenteils ab und läſst den Rückstand an freier Luft verdunsten. Letzterer bildet ein wachsartiges Magma, welches mit kleinen glänzenden Krystallen von metallischem Aussehen durchsetzt ist. Die wachsartigen Substanzen lösen sich leicht in wasserfreiem Äther; man braucht nur eine kleine Menge des letzteren aufzugieſsen, um die Krystalle zu isolieren. Durch Umkrystallisieren aus Benzin werden sie gereinigt; der so erhaltene orangerote Farbstoff bildet kleine, abgeplattete rhombische Krystalle von glänzendem Aussehen. In dünnen Schichten

zeigen sie den irisierenden Reflex gewisser Anilinfarben. Sie sind dichroitisch, im durchfallenden Lichte orangerot, im reflektierten grünlichblau. Beide Farben sind komplementär.

Die Krystalle sind leicht löslich in Chlorophyll und Schwefelkohlenstoff, und zwar in ersterem mit orangeroter, in letzterem mit blutroter Farbe; unlöslich in Benzin, sehr wenig löslich in Äther und leicht in Petroleum, fast gar nicht löslich in Alkohol, ebenso wenig in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; in konzentrierter Schwefelsäure aber mit blauvioletter Farbe löslich.

Da letztere Eigenschaften, wie überhaupt auch die vorher angegebenen, dem Carotin aus der Mohrrübenwurzel zukommen, so hat der Vf. beide Farbstoffe miteinander verglichen.

Die für die Darstellung des Carotins angegebene Methode liefert eine schlechte Ausbeute, da der gröfste Teil des Farbstoffes in der Wurzel bleibt. In folgender Weise erhielt der Vf. sehr gute Resultate.

Die zerriebenen Wurzeln werden stark abgepreſst und der abgepreſste Saft mit einem geringen Überschusse von neutralem Bleiacetat versetzt. Es bildet sich ein Niederschlag, welcher einen Teil des Farbstoffes enthält. Man trocknet ihn und erschöpft ihn mit Schwefelkohlenstoff. Dasselbe Lösungsmittel wird benutzt, um den bei niedriger Temperatur getrockneten Rübenbrei zu erschöpfen. Der Schwefelkohlenstoff färbt sich dunkelrot, indem er sich mit Carotin sättigt. Durch Destillation und schlieſsliches Abdampfen an freier Luft erhält man sofort krystallisiertes Carotin. Man reinigt es durch Waschen mit Äther und wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzin.

Der Vf. konnte die vollkommene Identität des aus den Blättern dargestellten Farbstoffes mit dem Carotin konstatieren. Beide Körper haben die gleiche Löslichkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln, die Krystallform und denselben Schmelzpunkt (168°); beide besitzen übrigens dasselbe Aussehen und dieselben chemischen Reaktionen.

Sie sind stickstofffrei und geben mit Chlorwasser eine weiſse, chlorierte, in Wasser unlösliche Verbindung. Diese letztere hat HUSEMANN aus Carotin dargestellt und ihr die Formel $C_{18}H_{20}Cl_4O$ gegeben. Der Verf. hat sie aus dem orangeroten Farbstoffe der Spinatblätter hergestellt und sich von der Identität mit jener durch die Bestimmung des Schmelzpunktes (120°) überzeugt. Das Carotin ist mit viel Sorgfalt von ZEISE und HUSEMANN (LIEB. Ann. **117.**) untersucht worden. Es hat demnach die Formel $C_{18}H_{24}O$, findet sich in verschiedenen Organen der Pflanzen und scheint das Chlorophyll zu begleiten. Der Vf. hat es in den Spinatblättern (Spinacia glabra und oleacera), in den Maulbeerblättern (Morus alba), in den Pfirsichblättern (Persia vulgaris), in den Ahornblättern (Acer pseudoplatanus), in den Epheublättern (Hedera helix) und in der Wurzel der Mohrrübe (Daucus carota) und im Kürbis (Cucurbita pepo) nachgewiesen.

Das gleichzeitige und konstante Vorkommen des Carotins mit Chlorophyll in den genannten Blättern ist wahrscheinlich keine reine Zufälligkeit, sondern es läſst auf gewisse Relationen zwischen beiden Substanzen schlieſsen. (C. r. **100.** 751—53. [9.*] März.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

C. W. Blomstrand, *Über die natürlich vorkommenden Uranate.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **4.** 129-36. Jan.; C.-Bl. 1884. 420. 568.)

Charles A. Schäffer, *Ein neuer Tantalit-Fundort.* Von den Tantaliten, welche in dem Etta-Zinnbergwerke (bei Dakotah) aufgefunden wurden, bestand der eine aus:

79,01 Tantaloxyd, 0,39 Zinnoxyd, 8,33 Eisenoxydul, 12,13 p. c. Manganoxydul.

Das spez. Gewicht des Minerales betrug 7,72; andere Proben hatten ein solches von 6,12, 6,545 und 6,777. (Amer. Journ. of Science [3.] **28.** 430.)

Orville A. Derby, *Besondere Arten des Vorkommens von Gold in Brasilien.* (Amer. Journ. of Science [3.] **28.** 440--47.)

Orville A. Derby, *Notiz über Brasilianische Mineralien.* (Amer. Journ. of Science [3.] **29.** 70—71. Aus Annals du Escola de Minas de Ouro-Preto Vol. III.)

A. Wendell Jackson, *Über Colemanit, ein neues Calciumborat.* Vf. hat die Formel des Borats zu $2CaO.3B_2O_3.5H_2O$ festgestellt und beschreibt noch die physikalischen und krystallographischen Eigenschaften desselben. (Amer. Journ. of Science [3.] **28.** 447- 48.)

James D. Dana, *Über den Zerfall des Quarzits und die Bildung von Sand, Kaolin und krystallisierten Quarz.* (Amer. Journ. of Science [3.] **28.** 448—52.)

W. E. Hidden, *Mineralogische Notizen.* Neue Lagerung von Phenakit und Xeno-

tim; Fayalit (?) von Colorado; neue Krystallform des Zirkons; Rutil; ein neues Vorkommen von Emerald und Hiddenit. (Amer. Journ. of Science [3.] **29.** 249—51.)

C. Friedel und **J. Crafts**, *Über die Pyroelektrizität des Topas.* (C. r. **100.** 213—19. [26.*] Jan.)

A. Terreil, *Analyse eines Chrysotils (Serpentinasbest.)* (C. r. **100.** 251—53. [26.*] Januar.)

H. T. Lupton, *Meteoreisen von Coahuila, Mexiko.* Das Meteoreisen enthielt 91,86 Eisen, 7,42 Nickel, 0,50 Kobalt und 0,27 p. c. Phosphor und scheint von demselben Meteoriten herzustammen, welchen schon LAWRENCE SMITH im Jahre 1868 untersucht hatte. (Amer. Journ. of Science [3.] **29.** 332—33.)

7. Analytische Chemie.

M. C. Traub, *Das Lakmoid als Indikator.* Der bei Einwirkung von Natriumnitrit auf Resorcin entstehende Farbstoff zeigt in seinem Verhalten so grofse Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen Lakmus, dafs Vf. denselben als Lakmoid bezeichnete. (Ber. Chem. Ges. **17.** 2616.) Er hat seitdem bei einer gröfseren Reihe von Versuchen diesen Farbstoff als Indikator in Anwendung gebracht und damit sehr gute Resultate erzielt. Die Darstellung geschieht folgendermafsen:

In einem Kolben wird eine Mischung von 10 Tln. Resorcin mit 1 Tl. Natriumnitrit und 1 Tl. destillierten Wassers bei einer 120° nicht übersteigenden Temperatur so lange erhitzt, bis die bald eintretende Ammoniakentwickelung beendet und die Farbe des Kolbeninhaltes eine blaue geworden ist. Die Schmelze wird nun in ca. 10 Tln. destillierten Wassers gelöst und mit Salzsäure oder Essigsäure im Überschufs versetzt. Den entstandenen Niederschlag sammelt man auf einem Filter, wäscht mit destilliertem Wasser, am besten mit Hilfe einer Saugvorrichtung aus und löst ihn nach dem Trocknen bei 100° in absoluten Alkohol oder Amylalkohol. Filtriert, wird die Lösung in einer ammoniakfreien Atmosphäre, am einfachsten also im Exsicator über Schwefelsäure verdunstet. Es hinterbleibt so der Farbstoff in rotbraunen, glänzenden Blättchen, zwar noch nicht absolut chemisch rein, doch zur Verwendung als Indikator in geeignetem Zustande. Zu letzterem Zwecke löst man 0,5 g des Lakmoides in ca. 100 ccm einer aus gleichen Teilen Alkohol (96 p. c.) und Wasser bereiteten Mischung. Vf. wird in der Folge diese himbeerrote Lösung einfach als Lösung λ bezeichnen.

Zunächst suchte er die Grenze der Empfindlichkeit des Lakmoides gegen Alkalien festzustellen und bereitete sich zu diesem Zwecke eine 100stel, 200stel, 400stel, 800stel, 1000stel und 5000stel Normalammoniaklösung. Je 200 ccm der ersten fünf Lösungen wurden durch zwei Tropfen der Lösung λ noch unverkennbar blau gefärbt. Die 5000stel Normallösung, welche ein Teil Ammoniak in nahezu drei Millionen Teilen Wasser enthält, zeigt nach Zusatz von zwei Tropfen der Lösung λ eine kaum noch erkennbare Färbung. Umgekehrt fand Vf. für die Lösung λ eine äufserste Grenze der Empfindlichkeit bei einer Verdünnung von 1 : 200 000; einige Tropfen Zehntel-Normalammoniak bewirken hier noch eine schwachblaue Färbung. Diese Versuche wurden selbstredend mit einem über Kaliumpermanganat und Alaun in Glasgefäfsen bereiteten Wasser ausgeführt; auch wurde zur Kontrole eine Mischung von reinem Wasser mit der gleichen Menge der Lösung λ verglichen. Es ist ersichtlich, dafs die Empfindlichkeit des Lakmoides gegen Alkalien eine geringere ist, als diejenige der Alkalien gegen Lakmoid, dafs es sich also umgekehrt verhält wie das Phenolphtaleïn.

Nun wurde eine gröfsere Anzahl von Mafsanalysen sowohl mit Lakmoid, als auch mit neutraler Lakmuslösung unter Verwendung verschiedener Alkalien und Säuren ausgeführt.

2 ccm einer stark verdünnten Salzsäure mit Lakmus gefärbt erfordern: 18 ccm, 18,10 ccm, 18 ccm Zehntel-Normalammoniak; die gleiche Säuremenge, mit zwei Tropfen der Lösung λ versetzt, bedarf: 18 ccm, 18 ccm, 18 ccm Zehntel-Normalammoniak zur Neutralisation. Ganz die gleichen Zahlen fand Vf. bei je sechs Bestimmungen der Salzsäure mit Zehntel-Normalkali und Natron, von welchen immer drei mit Lakmus, die anderen mit Lakmoid ausgeführt wurden.

Andererseits wurden Lösungen von Kali, Natron und Ammoniak mit Zehntel-Normalsalpetersäure, ebensolcher Schwefel- und Oxalsäure bestimmt. Auch hier findet der Farbenübergang sowohl bei Lakmus, als auch bei Lakmoid in gleich exakter Weise statt. Die grofse Ähnlichkeit beider Farbstoffe tritt deutlich wieder hervor bei Bestimmung von kohlensauren Alkalien. Wie bei Lakmus, so mufs auch beim Lakmoid durch Kochen die Kohlensäure entfernt werden, will man gut stimmende Resultate erreichen.

Schliefslich wurde noch der Gehalt des Brunnenwassers an kohlensauren alkalischen

Erden bestimmt. Während hier Lakmus und Phenolphtaleïn ihre Dienste versagen, tritt bei Zusatz einiger Tropfen der Lösung λ sofort eine Blaufärbung ein. Man kann nun, wie mit Kochenilletinktur oder Warthaschenfarbstoff die Carbonate bestimmen. 150 ccm Leitungswasser erforderten, mit Kochenilletinktur gefärbt: 8 ccm, 8 ccm, 8 ccm Zehntel-Normalsalpetersäure; ebendasselbe, mit zwei Tropfen Lösung λ vermischt, 8 ccm, 8 ccm, 8 ccm Zehntel-Normalsalpetersäure.

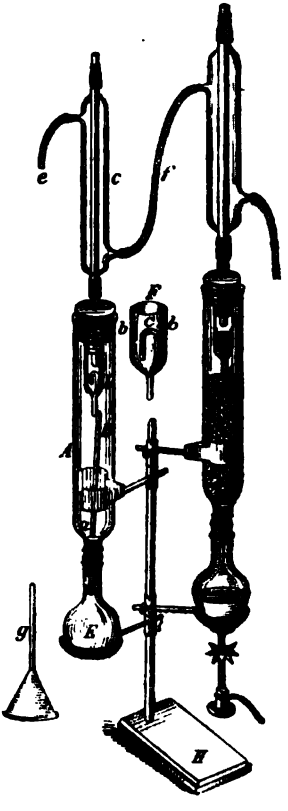
Aus den Resultaten dieser Versuche ergeben sich zweifellos einige dem Lakmoid günstige Momente. Es übertrifft die gewöhnliche Lakmustinktur an Empfindlichkeit, ist einer allgemeineren Verwendung fähig als Phenolphtaleïn, und endlich verursacht seine Darstellung viel weniger Mühe und Kosten, als diejenige des Warthaschenfarbestoffes.

Vf. erwähnt noch, dafs sich mit einer verdünnten Lösung des Lakmoides ein sehr gutes Reagenzpapier erhalten läfst. Zu diesem Zwecke verwendet man eine mit ca. 45 p. c. Alkohol, im Verhältnifs von 1 : 1000 bereitete Lösung, welcher man, um blaues Papier zu erhalten, fünf Tropfen offizineller Kalilauge zusetzt. (Arch. Pharm. [3.] **23**. 27—29.)

F. E. Furry, *Das Verhalten der Jodsäure als Indikator.* Bei Veröffentlichung seiner Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Körpern (**83**. 626) hat KJELDAHL angegeben, dafs bei der Einwirkung von einer Säure auf ein Gemenge von Jodkalium und Kaliumjodat eine der Säuremenge äquivalente Menge Jod abgeschieden wird, welche mit Natriumhyposulfit titriert werden kann. Um die Empfindlichkeit dieses Verfahrens zu prüfen, hat der Vf. eine Reihe von Versuchen angestellt, welche ergaben, dafs die Resultate zu niedrig ausfallen, wenn man in zu starker Verdünnung arbeitet. Für organische Säuren, ausgenommen sind Salicylsäure und Pikrinsäure, empfiehlt sich dieses Verfahren nicht. (Amer. Chem. Journ. **6**. 341—45.)

H. N. Morse und **E. H. Keiser**, *Ein einfacher Apparat, welcher die Studierenden in den Stand setzt, die Äquivalente gewisser Elemente zu ermitteln.* (Amer. Chem. Journ. **6**. 347—51.)

H. E. Stockbridge, *Neuer Extraktionsapparat für Rübenbrei etc.* Der Hauptteil dieses in der nebenstehenden Figur abgebildeten Apparates ist der Extraktionscylinder *A*, ein unten etwas verengtes Glasrohr von 32 cm Länge und 3,6 cm Weite. Durch die untere, mit einem Kautschukstopfen verschlossene Öffnung desselben geht ein unten schräg abgeschliffenes Rohr *B* von 28 cm Länge und 0,8 cm Weite, welches den Extraktionscylinder mit dem ca. 250 ccm-Kolben *E* verbindet, dessen Kautschukstopfen es durchsetzt. Der ringförmige Raum zwischen dem Rohre *A* und dem Cylinder *B* ist zur Aufnahme des Rübenbreies bestimmt und hat eine Kapazität von ca. 100 ccm. Ferner ist das Rohr *B* eben oberhalb des Gummistöpsels mit einem Loche *a* versehen, und um das Rohr ist an dieser Stelle ein Stück Drahtnetz gewickelt, so dafs, wenn Flüssigkeit in dem Brei enthalten ist, dieselbe klar und ohne Schwierigkeit in den Kolben ablaufen kann. Das obere Ende des Cylinders ist mit einem Gummistöpsel verschlossen, durch welchen das Rohr des Rückflufskühlers *c* hindurchgeht.



Wenn der Inhalt des Kolbens zum Sieden gebracht wird, gehen die Dämpfe durch das Aufsteigerohr *B* in den Cylinder *A*, und der Inhalt desselben wird beinahe auf die Siedetemperatur des Alkohols erwärmt, während der Alkohol sich zum Teil kondensiert, den Rübenbrei durchtränkt und teilweise durch die Öffnung *a* in den Kolben *E* zurückgelangt. Der nicht in *A* kondensierte Alkoholdampf geht in den Kühler *C*, wo er verdichtet wird und als kondensierter Alkohol in den Apparat zurücktropft. Um nun ein plötzliches und vollständiges Durchtränken des Rübenbreies zu bewirken, hat Verf. im oberen Teile des Extraktionscylinders den besonderen Apparat *D* oder *F* mittels eines Kautschukstopfens an dem unteren Ende des Kühlrohres befestigt. Dieser Apparat ist ein 2,5 cm weites und 7,5 cm langes, unten verschlossenes Rohr, welches oben mit zwei Löchern *d d* versehen ist, durch welche die Dämpfe in das Kühlrohr gelangen. Dem im Kühler kondensierten Alkohol wird somit nicht gestattet, auf den Inhalt des Extraktors

A zu tropfen, sondern er wird gezwungen, in dem Gefäfse *D* sich zu sammeln. Durch den Boden des Gefäfses *D* geht eine oben heberartig bis nahe zum Boden des Gefäfses umgebogene Röhre *c*, und hierdurch wird ähnlich wie im SOXHLET'schen Fettextraktionsapparate bewirkt, dafs, sobald sich so viel Alkohol im Gefäfse angesammelt hat, dafs die Biegung der Röhre bedeckt ist, der Heber seine Wirkung beginnt und augenblicklich die ganze angesammelte Quantität Alkohol auf den Rübenbrei ergiefst. Hierdurch wird die ganze Oberfläche des Rübenbreies bedeckt und alle Teile werden viel sicherer getroffen, als wenn der Alkohol stets auf dieselbe kleine Stelle fällt; der Zuckersaft wird rasch verdrängt und fliefst durch das Drahtnetz und das Loch des inneren Rohres in den Kolben. Hier verdampft der Alkohol von neuem, kondensiert sich, und nach einiger Zeit beginnt der Heber von neuem seine Funktion. Man reguliert die Flamme so, dafs der Heber möglichst alle drei Minuten in Funktion tritt. Das Verfahren wiederholt sich also je nach der Stärke der Erhitzung 12—30 mal pro Stunde, und jedesmal wird der ganze innere Teil des Apparates mit seinem vollständigen Inhalte mit reinem heifsen Alkohol ausgespült.

Zum Zwecke einer Zuckerbestimmung bringt man 80 g Rübenbrei mittels eines langhalsigen Neusilbertrichters in das Extraktionsrohr, ca. 140 ccm 95 prozent. Alkohol in den Kolben, erhitzt das darunter befindliche Sandbad oder Drahtnetz und erlangt in ca. $1^1/_2$ Stunden genügende Auslaugung des Breies. Dann wird der Kolben, welcher den ganzen Zuckerinhalt der Rüben enthält, von dem Extraktor entfernt, der Inhalt in einen 200 ccm-Kolben eingebracht, mit Alkohol nachgespült und 5 ccm Bleiessig zugesetzt. Man füllt nun den Kolben mit 95 p. c. Alkohol bis zur Marke auf, filtriert ab und polarisiert in gewöhnlicher Weise. Die abgelesenen Polarisationsgrade müssen nachher ganz wie die mit den SCHEIBLER'schen oder SOXHLET'schen Apparaten erhaltenen Resultate umgerechnet werden, um den prozentigen Zuckergehalt der Rübe zu ermitteln. (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Z.-Ind. **21**. 1371—72.)

Osmond, *Über Absorption und Bestimmung kleiner Mengen Schwefelwasserstoff in Gasgemengen.* Zur Absorption des Schwefelwasserstoffes dient ein aus einer Reihe von Kugeln bestehender Apparat, welche so arrangiert sind, dafs der Boden einer jeden Kugel mit dem Bauch der folgenden verbunden ist. Die Kugeln haben oben eine Öffnung, die man mit einem entschwefelten Stöpsel verschliefst. In jede Kugel bringt man dann eine bestimmte Menge einer titrierten Lösung von Silbernitrat, verschliefst alle Öffnungen und leitet das zu untersuchende Gas hindurch. Der Schwefelwasserstoff wird zuerst in der ersten Kugel absorbiert und zwar so lange, als diese noch eine Spur gelöstes Silber enthält. Sobald alles Silber gefällt ist, beginnt die Fällung in der zweiten Kugel, u. s. f. Da man den Gehalt der Lösung in jeder Kugel kennt, so läfst sich hieraus ohne weiteres die Menge des Kohlenwasserstoffes berechnen. (Bull. Par. **43**. 70—71. 20. Januar.)

B. Haas, *Über den Nachweis und die Bestimmung der schwefligen Säure und der Schwefelsäure im Wein.* (Mitt. d. k. k. chem.-physiol. Vers. St. für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg bei Wien. **4**. 25—37.)

Edward Hart, *Ein neues Verfahren zum Nachweis von Jod, Brom und Chlor.* Die Substanz wird in einem Kolben mit einigen Tropfen Ferrisulfatlösung destilliert und das freigewordene Jod in eine Kugelröhre eingeleitet, in welcher sich verdünnte Stärkelösung befindet. Wurde auf diese Weise Jod gefunden, so wird ev. noch mehr von dem Eisenoxydsulfat zugesetzt und die Substanz in offenem Kolben bis zur vollständigen Vertreibung des Jods gekocht. Zum Nachweise des Broms fügt man dem Rückstande im Kolben einige Krystalle Kaliumpermanganat hinzu, verbindet diesen wieder mit der Kugelröhre, welche Wasser und einige Tropfen Chloroform enthält, und erhitzt von neuem. Färbt sich das Chloroform durch das anwesende Brom braun, so wird die Substanz zur vollständigen Vertreibung des Broms mit mehr Ferrisulfat und Kaliumpermanganat erhitzt. Hierauf entfernt man den Überschufs des Chamäleons mit Alkohol, filtriert die Flüssigkeit und kann in dieser durch Silbernitrat das Chlor nachweisen. (Amer. Chem. Journ. **6**. 346—47.)

Ernest H. Cook, *Nachweis und Bestimmung von Jod.* Die gewöhnliche Methode zum Nachweis des Jods in Jodiden wird dadurch etwas erschwert, dafs einerseits durch salpetrige Säure Brom ebenso wie Jod abgeschieden wird und andererseits durch Anwendung eines Überschusses von Chlor farblose Chloride von Brom und Jod gebildet werden. Diese Schwierigkeiten sind namentlich von Bedeutung, wenn es sich darum handelt, kleine Mengen von Jod neben grofsen Mengen von Brom nachzuweisen, oder wenn das Jod quantitativ bestimmt werden soll. Der Vf. schlägt deshalb die Benutzung von Wasserstoffsuperoxyd in essigsaurer Lösung vor. Unter diesen Umständen wird alles Jod aus den Jodiden abgeschieden, während die Bromide und Chloride unangegriffen bleiben. Es finden sich im Original genaue Angaben über die Anwendung der Methode

zur quantitativen und qualitativen Prüfung. In letzterem Falle wird das Jod durch $CHCl_3$ extrahiert, die Lösung mit etwas Wasser zur Beseitigung des Wasserstoffsuperoxydes gewaschen und das Jod in gewöhnlicher Weise titriert. (Chem. News **51**. 101—102. 27. [19.] Febr. London Chem. Soc.)

G. Czeczetka, *Zur Ausführung der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.* Bekanntlich löst KJELDAHL die zu analysierende Substanz in starker reiner Schwefelsäure und oxydiert diese Lösung mittels Kaliumpermanganat. Das Gelingen der Arbeit hängt dabei von der richtigen Ausführung der Oxydation ab, aber gerade diese bereitet einige Schwierigkeiten. Bringt man nach KJELDAHL's Vorschrift das trockene Kaliumpermanganatpulver noch so vorsichtig und in kleinen Mengen in die zu oxydierende Lösung, so ist die Reaktion doch immer eine sehr heftige, und abgesehen von der nicht entsprechenden geringen Sauberkeit dieser Operation, kann durch Verspritzung die ganze Arbeit vereitelt werden.

Diesem Übelstande hat Vf. dadurch abgeholfen, dafs er nicht Kaliumpermanganatpulver, sondern eine gesättigte Lösung dieses Präparates in reiner starker Schwefelsäure verwendet, welche man langsam durch ein Trichterchen mit langem Rohre in die zu oxydierende Lösung fliefsen läfst. Hierbei mufs man aber dafür sorgen, dafs die Permanganatlösung nicht auf die Oberfläche der zu oxydierenden Flüssigkeit, sondern in dieselbe fliefse, weil sonst die Oxydation auch störend heftig erfolgen würde. Um beim Zusammengiefsen der Natronlauge mit der oxydierten Lösung im Destillierkolben jeden Ammoniakverlust zu meiden, gieíst man die überschüssige Lauge nicht bei offenem Destillierkolben zu, sondern erst dann, wenn der Destillierkolben dicht verschlossen und mit dem Kühler verbunden worden ist, zu welchem Zwecke im Pfropfe des Destillierkolbens aufser dem Ammoniakableitungsrohre auch ein WELTER'scher Sicherheitstrichter eingefügt ist, dessen Rohrende in die Flüssigkeit im Kolben taucht.

Zum Austitrieren der im Überschusse vorgeschlagenen Zehntel-Normalschwefelsäure wendet man fast allgemein Zehntel-Normalnatron oder -Kali an und benutzt entweder Lackmus-Tinktur oder Lackmus-Papier als Indikator. Viel besser bewährt sich jedoch Phenolphtaleïn in alkoholischer Lösung, wovon ein Tropfen vollkommen hinreicht. Beim geringsten Überschusse an Natron färbt sich die bishin nur weifslich opalisierende Flüssigkeit prachtvoll rubinrot, wodurch die Bestimmung nicht nur an Sicherheit gewinnt, sondern auch bei jedem Lichte gleich gut ausführbar ist. Von der Kaliumpermanganatlösung bereitet man nur so wenig, als man während eines Tages verbraucht, da sie nicht beständig ist. (Monatsh. f. Chem. **6**. 63—64. [8*.] Jan. Wien.)

J. S. Wells, *Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln.* An Stelle der ihm zu langwierigen und unbequemen Molybdänmethode benutzt der Vf. die Citronensäuremethode. Er wendet zwei Lösungen an: A. 900 g Citronensäure, 1400 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,92) und 500 ccm Wasser; B. eine konzentrierte Lösung von Magnesiumcitrat. 1 g des Düngers wird mit Natriumcarbonat und Natriumnitrat geschmolzen, in Salpetersäure gelöst und die Kieselsäure abfiltriert. Das Filtrat wird dann mit der Lösung A versetzt, eine halbe Stunde stehen gelassen und hierauf die Lösung B hinzugefügt, um die Phosphorsäure zu fällen. Zur Prüfung dieser Methode wurde eine gemischte Lösung von Natriumphosphat, Calciumchlorid und Ammoniumeisenalaun hergestellt, welche 19,83 p. c. P_2O_5, 25 p. c. CaO und 3 p. c. Fe_2O_3 enthielt. Hierin wurde die Phosphorsäure sowohl nach der Molybdänmethode, als auch nach der Citratmethode bestimmt. Die erstere ergab bei vier Analysen 4,23 p. c., 18,18 p. c., 3,64 p. c. und 13,92 p. c., die letztere 4,23 p. c., 18,36 p. c., 3,42 p. c. und 14,01 p. c. (Chem. N. **51**. 102. 27. [19.] Febr. London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **47**. 185—87.)

P. Vignon, *Über die Trennung der Thonerde von Eisenoxyd.* Die gemischte verdünnte Lösung wird mit einem grofsen Überschufs von konzentriertem Trimethylamin versetzt, 24 Stunden damit stehen gelassen und der Rückstand mehrmals mit Trimethylamin durch Dekantation und zuletzt wiederum mehrmals auf dem Filter gewaschen, bis ein Tropfen auf Platinblech keinen Rückstand mehr läfst. Auf dem Filter bleibt dann vollkommen reines Eisenoxyd zurück. Der Vf. bemerkt hierbei, dafs auch das Chromoxyd bei Gegenwart von Eisenoxyd durch Trimethylamin gelöst wird, und dafs sich wahrscheinlich hierauf eine Trennungsmethode beider Oxyde wird begründen lassen. (C. r. **100**. 638—639. [2*.] März.)

Joseph Barnes, *Über die Trennung der Metallchloride im Salzsäureniederschlag.* Aus einem gemischten Niederschlag von Quecksilberchlorür und Silberchlorid löst Ammoniak nur einen kleinen Teil des letzteren auf, während der gröfsere vom unlöslichen Quecksilberchlorür zurückgehalten wird. Eine gemischte Lösung, welche 1,183 g Mercuronitrat und 0,330 g Silbernitrat enthielt, wurde durch kalte Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit siedendem Wasser gewaschen und längere Zeit mit verdünntem Ammoniak,

zuletzt mit starker Ammoniakflüssigkeit (0,96 p. c.) gewaschen, schliefslich digerierte man den Rückstand noch mit warmem Ammoniak. Nach dem Abdampfen des ammoniakalischen Filtrates erhielt man nur 0,021 g Chlorsilber wieder, während der unlösliche Rückstand nach der Behandlung mit Königswasser 0,252 g AgCl gab.

Auch die Angabe, dafs man aus einem gemischten Niederschlag von Wolframsäure und Silberchlorid (welchen man beim Nachweis des Wolframs erhält) nach dem Auswaschen des letzteren mit Ammoniak die Wolframsäure erhält, ist unrichtig, vielmehr ist diese in frisch gefälltem Zustand in Ammoniak leicht löslich. (Chem. N. **51**. 97. 27. Febr.)

Eug. Demarçay, *Über die Trennung des Titans von Niob und Zirkon.* (C. r. **100**. 740—42. [9.*] März.)

Harvey W. Wiley, *Die Bestimmungen des Milchzuckers in der Milch mittels der optischen Methoden.* Vf. empfiehlt, das Caseïn aus der Milch entweder durch eine Lösung von Mercurinitrat in seiner gleichen Gewichtsmenge von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42, welche man mit dem nämlichen Volum Wasser verdünnt hat, oder durch eine Lösung von Mercurijodid in Essigsäure zu fällen. Letztere stellt man aus 33,2 g Kaliumchlorid, 13,5 g Quecksilberchlorid, 20 ccm konz. Essigsäure und 640 ccm Wasser her. Die vom Caseïn und Albumin befreite Milch wird dann polarisiert. (Amer. Chem. Journ. **6**. 289 bis 302.)

E. Ludwig, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure.* (Wiener Med. Jahrb. 1884. 597—608.)

8. Technische Chemie.

Scheurer-Kestner, *Zusammensetzung der Röstgase der Eisenkiese und Einfluſs des Gloverturmes auf die Fabrikation der Schwefelsäure.* (C. r. **100**. 636—38. [2.*] März.)

Julhe, *Neues Verfahren zur Härtung des Gipses.* Von allen Baumaterialien ist der Gips das einzige, welches nach seinem Auftragen sein Volum vermehrt, während alle anderen, Mörtel oder Cemente, ja selbst das Holz, infolge des Austrocknens sich zusammenziehen und Risse bekommen. Wird er in hinreichend dicker Schicht aufgetragen, um einem Bruch zu widerstehen, so bildet er eine Oberfläche, welche durch die atmosphärischen Einflüsse nicht weiter verändert wird, vorausgesetzt, dafs der Einfluſs des Wassers abgehalten bleibt. Man mufs ihm aber zwei fehlende Eigenschaften erteilen, nämlich die Härte und den Widerstand gegen das Zerdrücktwerden. Der Vf. hat in dieser Beziehung Versuche angestellt und folgendes gefunden:

Man mengt innig 6 Tle. Gips mit 1 Tl. frisch gelöschtem und fein durchgesiebtem fetten Kalk und verarbeitet dieses Gemenge wie gewöhnlichen Gips; nachdem die Masse gut ausgetrocknet ist, tränkt man den fertigen Gegenstand mit einer Lösung eines Sulfates, dessen Base durch Kalk fällbar ist und einen unlöslichen Niederschlag giebt. Am passendsten hierzu sind das Ferrosulfat und das Zinksulfat. Der zwischen den Poren des Gipses enthaltene Kalk zersetzt das Sulfat unter Bildung von zwei unlöslichen Körpern, nämlich Kalksulfat und Oxyd, welche die Poren des Gegenstandes vollständig ausfüllen.

Wendet man Zinksulfat an, so bleibt die Masse weifs; mit Eisensulfat ist sie zuerst grünlich und nimmt beim Austrocknen die charakteristische Färbung des Eisenoxydes an.

Mit Eisen erhält man die härteste Masse, ihr Widerstand ist zwanzigmal so groſs, als die des gewöhnlichen Gipses. Um das Maximum der Härte und Zähigkeit zu erreichen, mufs man das Kalkgipsgemenge so rasch als möglich mit der genau nötigen Menge Wasser anrühren. Vor dem Härten mufs die Masse sehr gut getrocknet sein, damit die Lösung, in welche man sie bringt, leicht eindringt. Auch mufs letztere nahezu gesättigt sein und das erste Eintauchen darf nicht länger als zwei Stunden dauern.

Der in dieser Weise gehärtete Gips läfst sich mit dem Fingernagel nicht mehr ritzen. Dauert das erste Eintauchen zu lange, so wird der Gips zerreiblich; ist er aber nach dem ersten Eintauchen einmal getrocknet, so schadet ihm die Berührung mit Wasser nichts mehr. Hat man etwas zuviel Kalk genommen, so kommt es vor, dafs sich die Oberfläche derartig verfilzt, dafs sie von Wasser und selbst von Öl nicht mehr durchdrungen wird. Die Oberfläche wird dann zwar sehr hart und läfst sich mit Glaspapier ebenso schleifen wie Marmor, aber sie hat den groſsen Fehler, dafs sie kaum 2 mm dick ist, weshalb die Masse keine genügende Druckfestigkeit besitzt.

Die relativen Mengen zwischen Kalk und Gips können zwar zwischen ziemlich weiten Grenzen schwanken, doch hat der Vf. mit dem Verhältnis 1 : 6 die besten Resultate erhalten. Auch kommt es darauf an, dafs man beim Abputzen der Fläche nicht zu lange darauf herumreibt.

Die mit Eisen gehärteten Gipsplatten haben ein rostbraunes Ansehen. Tränkt man

sie aber mit Leinölfirnis, welcher durch Erhitzen etwas braun geworden ist, so erscheinen sie wie ziemlich schönes Mahagoniholz und zeigen überdies beim Daraufschreiten eine gewisse Elastizität. Bringt man noch einen Anstrich von Kopallack an, so gewinnen sie ein sehr schönes Aussehen.

Trägt man eine Schicht des Kalkgipsgemenges in einer Dicke von 60—70 mm auf einen Fufsboden eines Zimmers auf und behandelt sie dann in der beschriebenen Weise, so erhält man ein schön gefärbtes, spiegelglattes Parquet, welches das Eichenholzparquet sehr gut vertreten kann und vor letzterem den Vorzug hat, dafs es kaum ein Viertel davon kostet. (C. r. **100**. 797—99. [16.*] März.)

L. Rösler, *Die Anwendung der schwefligen Säure in der Kellerwirtschaft und der Schwefelsäuregehalt des Weines.* Bei den im Handel vorkommenden Weinen schwankt der Gehalt an schwefliger Säure von 0,00357 bis 0,01208 p. c., wie aus einer sehr grofsen Anzahl von Analysen hervorging. In einem Falle ging der Gehalt sogar bis 0,0289 p. c. Dieser Wein hatte auch einen Schwefelsäuregehalt, entsprechend 1,714 g Kaliumsulfat i. l. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint eine Quantität von 0,02 p. c. schwefliger Säure im Most und Wein den Anforderungen des Weinhandels vollkommen zu genügen, und diese Quantität dürfte auch keinerlei Bedenken hinsichtlich einer gesundheitsschädlichen Wirkung hervorrufen.

Den Schwefelsäuregehalt des Weines und Mostes betreffend, ergiebt sich aus 617 Schwefelsäurebestimmungen, dafs $^5/_6$ der untersuchten Weine und Moste einen Schwefelsäuregehalt unter 0,06 p. c. haben, $^4/_5$ einen solchen unter 0,04 p. c. und nahezu $^1/_6$ unter 0,01 p. c. Von den untersuchten 43 verschiedenen Mostsorten zeigten 36 einen Gehalt unter 0,02 p. c., 11 davon sogar unter 0,01 p. c.; 7 Moste, darunter 6 von Rotondi untersuchte, haben einen über 0,02 p. c. liegenden Schwefelsäuregehalt. Letzterer übersteigt im Moste nicht 0,02 p. c., während er bei den meisten Weinen des Handels bis 0,04 p. c. geht.

Von 65 aus Trauben oder Most im Laboratorium erzeugten Weinen, bei welchen das in der Praxis der Kellerwirtschaft übliche Schwefeln der Fässer und Gefäfse vermieden wurde, blieben 59 mit ihrem Schwefelsäuregehalt unter 0,02 p. c., und nur sechs gingen darüber hinaus, darunter zwei aus Malagatrauben in der Versuchsstation in Klosterneuburg erzeugte Weine von höchster Konzentration, von denen der eine bei einem Extraktgehalt von 49,7 p. c. noch unter 0,04 p. c., der andere bei einem Extraktgehalt von 35,1 p. c. sogar noch unter 0,03 p. c. Schwefelsäure zeigt.

Die Thatsache, dafs von 108 untersuchten Mosten und im Laboratorium ohne Anwendung von schwefliger Säure aus solchen erzeugten Weinen 95 einen SO_3-Gehalt unter 0,02 p. c. und von letzteren 54 unter 0,01 p. c. und nur 41 zwischen 0,01 und 0,02 p. c. Schwefelsäuregehalt haben, während von den im Handel vorkommenden 500 Weinsorten nur 20 einen SO_3-Gehalt unter 0,01 p. c. und nur 112 einen solchen von weniger, während ferner weitaus die meisten mehr als das Doppelte dieses Gehaltes erreichen, zeigt deutlich, welchen Einfluſs die Anwendung des Schwefeldioxyds in der Kellerwirtschaft auf den Schwefelsäuregehalt des Weines ausübt.

Betreffs des Schwefelsäuregehaltes der Weine verschiedener Länder ergiebt sich, dafs von den 114 *österreichischen* Weinen 110 einen SO_3-Gehalt unter 0,07 p. c. zeigen; ebenso halten sich die Weine *Ungarns* zum weitaus gröfsten Teile unter 0,07 p. c. Von 75 Bestimmungen ergaben nur drei (und zwar Tokayer) bis 0,0874 p. c. SO_3. Die meisten Tokayer und ungarischen Ausbruchweine bleiben mit ihrer Schwefelsäure zwischen 0,02 bis 0,05 p. c. — Auch von 80 *italienischen* Weinen halten sich 60 unter 0,07 p. c. und 48 sogar unter 0,03 p. c. Schwefelsäure. Von den 20 italienischen Weinen, welche mehr als 0,08 p. c. SO_3 haben, befanden sich neun Marsala und Syrakusaner, während die übrigen elf Gipszusätze bekommen hatten. — Aus *Frankreich* liegen gegenwärtig nur 26 Schwefelsäurebestimmungen im Weine vor; davon bleiben 17 unter 0,04 p. c., 4 zwischen 0,05 und 0,08 p. c. und 5 zwischen 0,09 und 0,15 p. c. — Die Weine des *deutschen Reiches* bleiben in einer Anzahl von 76 von 87 Untersuchungen unter 0,07 p. c., nur elf gehen darüber hinaus; unter diesen sind acht berühmte Frankenweine mit einem Schwefelsäuregehalt zwischen 0,07 und 0,09 p. c. Ein Elsasser, ein Affenthaler und ein Burgunder aus Baden zeigen sogar einen Gehalt von 0,121 p. c. SO_3. — Die *portugisischen* Weine (26 Analysen) bewegen sich mit ihrem Schwefelsäuregehalt zumeist zwischen 0,01 und 0,02 p. c., nur 7 von denselben zwischen 0,02 und 0,05 p. c., darunter ein Madeira, während alle übrigen Madeiraweine einen SO_3-Gehalt von 0,068 bis 0,1192 p. c. haben. Von Portweinen erreicht nur einer einen Gehalt von 0,06701 p. c. SO_3.

Von 31 *spanischen* Weinen enthält nur einer 0,01—0,02 p. c. SO_3, und acht enthalten zwischen 0,021 und 0,05 p. c., dagegen weisen 22 Weine einen höheren Gehalt an Schwefelsäure auf, darunter zwölf, welche noch das Maximum der portugisischen Weine überschreiten; es sind dies fast alle Sherry- und Allicanteweine, während von zehn Malaga-

weinen der niedrigste Schwefelsäuregehalt 0,0724, der höchste 0,0752 p. c. betrug. Die gröfste Menge Schwefelsäure, welche sich bei den drei aus direkt von Malaga bezogenen Trauben erzeugten Weinen ergiebt, ist 0,0394 (Extraktgehalt 49,7 p. c.). So grofse Schwefelsäuremengen, wie die spanischen, haben nur noch die *cyprischen und syrischen* Weine aufzuweisen, den höchsten mit 0,04715 p. c., und den niedrigsten (cyprischer Kommandeirawein) mit 0,0330 p. c., und ein syrischer Muskatwein mit 0,325 p. c. SO_3. Von den *griechischen* Weinen dagegen findet sich das Maximum bei einem Muskatweine schon bei 0,07 p. c., ein anderer griechischer Muskatwein (von STUTZER untersucht), geht herunter bis auf 0,06 p. c. Von den Weinen aus *Amerika* besitzt der eine 0,058, der andere 0,141 p. c. Schwefelsäure. Von siebzehn *Schaumweinen* geht keiner mit seinem Schwefelsäuregehalte unter 0,017 p. c. herunter, und nur einer erreicht die Höhe von 0,042 p. c.; noch niedrigere Gehalte zeigen die neunzehn *Hefe-, Kunst- und Halbweine*, von denen zwölf unter 0,0167 p. c. SO_3 (chaptalisierter Wein) enthalten, während nur sieben zwischen 0,034 und 0,044 p. c. SO_3 schwanken.

Nach dem vorliegenden Materiale erscheinen die von NESSLER aufgestellten Grenzen nicht ganz zutreffend, sie wären vielmehr dahin zu korrigieren, dafs die meisten Weine, nach Ausschlufs aller Kunstweine, Moste, Obstmoste, und im Laboratorium ohne Anwendung von schwefliger Säure erzeugten Weine, einen Schwefelsäuregehalt zwischen 0,02 u. 0,03 p. c. zeigen, und liegt die Zahl näher an 0,02, als an 0,03 p. c.

Der Schwefelsäuregehalt der Asche beträgt unter 543 Weinen bei zwei derselben bis 0,99 p. c., bei 248 Proben zwischen 1—9,99 p. c., bei 186 zwischen 10—19,99 p. c., bei 59 zwischen 20—29,99 p. c., bei 31 zwischen 30—39,99 p. c., bei 8 zwischen 40—49,99 p. c., bei zwei zwischen 50—59,99 p. c. und bei sieben zwischen 60—69,99 p. c.

Von 588 Weinen besafsen	153	Sorten	0,1—0,199 p. c.	Asche
	279	„	0,2—0,299	„
	94	„	0,3—0,399	„
	24	„	0,4—0,499	„
	14	„	0,5—0,599	„
	8	„	0,6—0,699	„
	5	„	0,7—0,799	„
	2	„	0,8—0,899	„
	5	„	0,9—0,999	„
	4	„	1,0—1,999	„
Von 330 Weinen enthielten	19	„	0,04—0,059 p. c.	Kali
	33	„	0,06—0,079	„
	59	„	0,08—0,099	„
	71	„	0,1 —0,119	„
	49	„	0,12—0,139	„
	39	„	0,14—0,159	„
	20	„	0,16—0,179	„
	7	„	0,18—0,199	„
	16	„	0,20—0,29	„
	8	„	0,30—0,39	„
	5	„	0,40—0,49	„
	4	„	0,50—0,59	„
Von 409 Weinen enthielten	53	„	0,01—0,019 p. c.	Phosphors.
	118	„	0,02—0,029	„
	110	„	0,03—0,039	„
	67	„	0,04—0,049	„
	35	„	0,05—0,059	„
	10	„	0,06—0,069	„
	10	„	0,07—0,079	„
	4	„	0,08—0,089	„
	1	„	0,09—0,099	„
	1	„	0,1 —0,196	„

Der Kalkgehalt bei 228 Weinproben verteilt sich, wie folgt:

19 Proben	enthielten	0,001 —0,005	p. c.
87	„	0,0051—0,010	„
43	„	0,011 —0,015	„
40	„	0,0151—0,02	„
18	„	0,021 —0,025	„

10 Proben	enthielten	0,0251—0,030 p. c.
1	„	0,031 —0,035 „
3	„	0,0351—0,04 „
1	„	0,041 —0,045 „
6	„	0,0451—0,050 „.

Von 170 Weinen enthielten 33 einen *Magnesiagehalt* von 0,0051—0,01 p. c., 54 einen solchen von 0,011—0,015 p. c., 34 Proben 0,0151—0,020, und fünf Proben 0,0451 bis 0,050 p. c.

Der *Thonerdegehalt*, welcher nur in neun Weinen bestimmt ist, schwankt von 0,0007 p. c. im Weine (0,020 p. c. der Asche) bis 0,003 p. c. im Weine (1,60 p. c. der Asche.)

Der *Eisenoxydgehalt* des Mostes schwankt bei den vorliegenden dreizehn Untersuchungen zwischen 0,0004 p. c. im Moste, resp. 0,09 p. c. der Asche, und 0,0490 p. c. im Moste, resp. 5,51 p. c. der Asche; derjenige des Weines zwischen 0,000376 p. c. (0,249 p. c. der Asche) bis 0,00235 p. c. (0,70, in einem Falle 0,98 p. c. der Asche.)

Über den *Mangangehalt* finden sich nur vier Angaben; bei einer derselben betrug Riefslingwein 0,386 p. c. der Asche, bei zwei Kleyner 0,80 und 0,75, und bei einem Sylvaner 0,30 p. c. der Asche.

Der *Chlorgehalt* der Moste bewegt sich bei siebzehn Untersuchungen zwischen 0,0011 —0,01 p. c. (d. h. 0,33 und 0,39—7,65 p. c. der Asche), bei 23 Weinanalysen zwischen 0,0018—0,0653 p. c. (oder 0,76—9,81 p. c. der Asche.) Die Annahme NESSLER's, dafs der Chlorgehalt des Weines zwischen 0,002 und 0,0025 p. c. liege, und selbst bei in der Nähe des Meeres gewachsenen Weinen 0,006 p. c. nicht übersteige, ist dahin zu berichtigen, dafs, abgesehen von den Alicanteweinen, der Chlorgehalt fast sämtlicher, bisher untersuchter Ungarweine das von NESSLER aufgestellte Maximum, 0,006 p. c. übersteigt und auch deutsche Weine, z. B. ein auf gipshaltigem Boden gewachsener Wein von Erfurt, mit 0,0054 p. c. demselben sehr nahe kommt.

Der *Natrongehalt* schwankt in den vorliegenden dreizehn Mostuntersuchungen zwischen 0,0012 (0,43 p. c. der Asche), und 0,023 p. c. (2,6 p. c., bei einem italienischen Moste sogar 5 p. c. der Asche.) Im allgemeinen resultiert, dafs die meisten Moste und Weine mit einem niedrigen Natrongehalte auch einen niedrigen Chlorgehalt aufweisen, und umgekehrt.

Von 31 Weinuntersuchungen finden wir den geringsten Natrongehalt mit 0,0001 p. c. (0,04 p. c. der Asche) bei einem Riesling vom Rhein. Deutsche Weine zeigen keinen höheren Gehalt an Natron als 0,0108 p. c. (3,83 p. c. der Asche.) Von dreizehn Tokayer-Weinen enthielt einer 0,04 p. c. Natron (12,12 p. c. der Asche). SONNENSCHEIN fand sogar 23,08 p. c. Natron in der Asche. — Bei 14 Traubenmosten war der niedrigste Kieselsäuregehalt 0,0014 p. c. (2,18 p. c. der Asche); der höchste Gehalt an SiO_2 0,0505 p. c. (5,56 p. c. der Asche). Von 16 Weinen betrug der höchste Kieselsäuregehalt 0,00652 p. c. (2,95 p. c. der Asche. (Mitteilg. der k. k. chem.-physiol. Vers. Stat. f. Wein- u. Obstbau in Klosterneuburg bei Wien. 1885. Hft. 5. 1—24.)

G. Dragendorff, *Analysen verschiedener Kaffeesorten aus Brasilien.* (Pharm. Ztsch. f. Rufsl. **24.** 116 -22.)

Kleine Mitteilungen.

Über die Prüfung des Petroleums durch fraktionierte Destillation, von F. BEILSTEIN. KISSLING (**84.** 735) wendet sich gegen einen Vorschlag SCHENKEL's, den Wert des Leuchtpetroleums durch fraktionierte Destillation zu bestimmen. Dieses Verfahren hat Vf. bereits vor zwei Jahren (Ztschr. anal. Chem. **23,** 319; C.-Bl. 1883. 634) beschrieben. Um übereinstimmende Zahlen zu erhalten, giebt er an, dafs man die Destillation so zu leiten hat, dafs in einer Minute etwa 2 g überdestillieren. KISSLING glaubt, dafs dieser Anforderung „wenn nicht unüberwindliche, so doch bedeutende Schwierigkeiten" entgegenstehen, denn wegen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe „verlaufe die Destillation ganz unregelmäfsig und die Heizung müsse sprungweise geändert werden." Aus den letzteren Worten ist deutlich zu erkennen, dafs K. keine Erfahrung in der Destillation von Rohstoffen besitzt, es würde ihm sonst bekannt sein, dafs selbst bei einem so komplexen Gemenge, wie das Petroleum, der Siedepunkt sehr stetig und allmählich steigt und eine „sprungweise" Änderung desselben niemals beobachtet wird.

Weiter wendet sich K. gegen den Vorschlag des Vf's., von einem Leuchtöle zu verlangen, dafs es weniger als 5 p. c. unter 150°, und nicht über 15 p. c. oberhalb 270° siedende Anteile

enthalten soll. Seiner Meinung nach müßte zuerst entschieden werden, in welcher Beziehung die Brennfähigkeit einer Petroleumsorte zu dem quantitativen Mischungsverhältnisse ihrer Komponenten stehe. K. betont, die Destillationsmethode sei zur Wertbestimmung der Leuchtöle „völlig unzureichend, weil zweifellos die Brennfähigkeit des Petroleums nicht allein von dem Gehalte an hochsiedenden Kohlenwasserstoffen abhängt, sondern sehr wesentlich auch vom quantitativen Mischungsverhältnisse der zahlreichen Homologen." Auch diese „vagen" Behauptungen sind nicht richtig. Die vom Vf. aufgestellten Forderungen sind abgeleitet aus den Destillationsproben zahlreicher Sorten amerikanischen Petroleums. Diese Sorten wurden auf ihre Brennfähigkeit und Entzündungstemperatur untersucht und dann destilliert. Auf diese Weise ergab sich, daß bei einem Gehalte von höchstens 5 p. c. unter 150° siedender Bestandteile, die Leuchtöle als genügend gefahrlos gelten konnten. Enthielt das Leuchtöl nicht über 15 p. c. oberhalb 270° siedender Bestandteile, so brannte dasselbe in den Lampen gut. Je höher der Prozentgehalt an diesen Bestandteilen war, um so schlechter brannte das Öl. Der Grund davon ist sehr einfach der, daß mit steigendem Siedepunkte (und steigendem spez. Gewichte) die Petroleumöle immer schwerer von den Lampendochten aufgesogen werden. Es ist hierbei völlig gleichgültig, „in welchem Verhältnisse die zahlreichen Homologen vorhanden sind, denn sie verhalten sich alle auf die gleiche Weise. Des Vf's. Versuche bezogen sich auf Leuchtöle amerikanischen Ursprunges. Inzwischen machte BIEL in Petersburg die wertvolle Entdeckung, daß die Kohlenwasserstoffe des *kaukasischen* Petroleums auch bei erheblich höherem spez. Gewichte von den Lampendochten viel leichter aufgesogen und gehoben werden, als jene des amerikanischen Petroleums. Damit stimmt völlig überein die Beobachtung, welche Vf. an einem von der Firma „Gebrüder NOBEL" (in Baku u. Petersburg) dargestellten Leuchtöle machte. Dieses Öl hat ein spez. Gewicht = 0,836, eine Entzündungstemperatur von 67°, enthält 20 p. c. über 270° siedender Bestandteile und brennt trotzdem vortrefflich in allen Lampen.

Vf. giebt zu, daß eine Prüfung im ABEL'schen Apparate rascher auszuführen ist, als eine fraktionierte Destillation, allein der ABEL'sche Apparat ist kein empfehlenswertes Instrument. Er ist zur officiellen Prüfung der Leuchtöle nur deshalb eingeführt worden, weil man damals keinen besseren kannte. Der Apparat ist nicht empfindlich genug, da bei demselben Differenzen von 1—2° in den Bestimmungen vorkommen (vergl. die ausführliche Untersuchung von A. H. ELLIOT, Report on the methods for testing inflammable oils, Albany 1882.) Er beruht auf einer völlig willkürlichen Einheit (den Maßen der Behälter), und giebt daher nur vergleichbare Resultate, wenn alle Apparate peinlich genau dem Modell entsprechen. Er ist viel zu teuer. Dies waren die Gründe, welche den Vf. veranlaßten, einen neuen Apparat zu konstruieren (Ztschr. f. anal. Chem. **23**. 312), der freilich auch nicht dem Brennen der Leuchtöle in den Lampen entspricht, allein die Leuchtöle doch unter sich vergleichen läßt. Derselbe ist von der denkbar einfachsten Konstruktion, kostet wenige Pfennige und kann, da er nur ein Glasrohr und ein Sieb erfordert, von Jedem leicht zusammengesetzt werden. Auf die Dimensionen des Apparates kommt gar nichts an, und dabei erreichen die Differenzen in den Bestimmungen nicht einmal $^1/_4$ Grad. (Die Firma NIPPE & CO. in Petersburg, Demidow pereulok, 2 — bringt den Apparat in einer für das größere Publikum geeigneten Form in den Handel.) Trotzdem Vf. selbst einen Prüfungsapparat für Petroleum konstruiert hat, steht er keinen Augenblick an, einzugestehen, daß die Prüfung der Entzündlichkeit des Petroleums eine nur einseitige ist. Sie zeigt nur an, ob ein Leuchtöl feuergefährlich ist; *sie sagt aber gar nichts darüber aus, ob ein Leuchtöl auch zum Brennen taugt.* Dies läßt sich einzig und allein durch die Destillation erfahren, und hier verkennt K. vollkommen den Wert dieser Prüfungsmethode. Es ist nämlich sehr leicht, aus niedrig (unter 150°) und hoch (270°) siedenden Anteilen Gemische herzustellen, die im ABEL'schen und jedem anderen Apparate eine befriedigende Entzündungstemperatur zeigen. Dergleichen Fälschungen werden fortwährend ausgeführt, und wiederholt wurden dem Vf. von Konsumenten solche Gemische zur Prüfung übergeben. Gießt man ein solches Öl in eine Lampe, so brennt es eine kurze Zeit, dann aber wird die Flamme immer kleiner und erlöscht schließlich ganz, indem gleichzeitig der Docht stark verkohlt. Wollte sich ein Käufer blos mit einer Prüfung im ABEL'schen Apparate begnügen, so wäre er den gröbsten Täuschungen ausgesetzt. *Vor diesen schützt ihn einzig und allein die Prüfung des Öles durch Destillation.*

K. fürchtet, daß, wenn des Vf's. Forderungen eingehalten würden, in Deutschland kein brauchbares Petroleum anzutreffen wäre, denn „es ist für amerikanische Raffinerien ein Ding absoluter Unmöglichkeit, ein billiges Leuchtöl herzustellen, welches die vorgeschlagene Prüfung auch nur annähernd aushält."

Nichts aber ist einfacher, als aus *russischem* Petroleum ein Leuchtöl herzustellen, das obigen Anforderungen entspricht, und auch noch billiger ist, als das amerikanische. Das russische Leuchtöl brennt besser, als das amerikanische, es ist weit weniger feuergefährlich und giebt, bei gleichem Konsum, etwa 10 p. c. mehr Licht. Dies erklärt sich aus der von KURBATOW und BEILSTEIN veröffentlichten Untersuchung, der zufolge das kaukasische Erdöl aus den kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} besteht, während das amerikanische aus C_nH_{2n+2} besteht. Es ist also nur noch eine Frage der Zeit, dann werden in Europa die amerikanischen Leuchtöle von

den russischen ganz verdrängt sein. In dem Maße, wie das Publikum mit den Eigenschaften der in fast unerschöpflicher Menge darstellbaren russischen Waare bekannt werden wird, wird sich auch der Umschwung in der Bezugsquelle vollziehen. (Chem. Ind. **7.** 386—87.)

Zur Frage der Prüfung des Leuchtpetroleums durch fraktionierte Destillation, von RICH. KISSLING. Erwiderung auf die vorstehende Abhandlung von BEILSTEIN. Der Vf. giebt zunächst zu, daß der ABEL'sche Apparat nicht das Ideal eines Prüfungsapparates darstellt. Der SCHENKEL'sche Apparat ist zwar nicht einfacher, indessen vermag ein nicht gar zu ungeschickter Nichtchemiker nach kurzer Übung befriedigend damit zu arbeiten. Die fraktionierte Destillation dagegen, die mit minutiöser Genauigkeit auszuführen ist, gehört zu den schwierigeren chemischen Operationen.

Was die Testfrage anbelangt, also die Frage, ob die gesetzlich statuierte Minimalgrenze von 21° bei 760 mm Barometerstand zu niedrig normiert sei, so kann dieselbe nur durch Erfahrung, d. h. durch die Statistik, beantwortet werden.

Was die Prüfung der Brennfähigkeit des Petroleums durch fraktionierte Destillation betrifft, so knüpft der Vf. an die ihm von BEILSTEIN gemachten Vorwürfe an, eine Erwiderung, auf deren Einzelheiten hierdurch verwiesen sei. Endlich geht er auf die Frage ein, welche Momente bei der Aufstellung einer Grenzzahl für den Maximalgehalt eines guten Leuchtpetroleums an hochsiedenden Bestandteilen zu berücksichtigen sind. Was die Normierung der oberen Grenzzahl betrifft, so hält BEILSTEIN bei amerikanischem Leuchtpetroleum einen Gehalt von mehr als 15 p. c. an über 270° C. siedenden Bestandteilen für unzulässig, während nach seinen Erfahrungen bei russischem Kerosin eine erheblich größere Menge hochsiedender Anteile keinen nachteiligen Einfluß auf die Brennfähigkeit äußerte. Es würden danach also mehrere Grenzzahlen zu statuieren sein, je nach der Herkunft des Petroleums. Bei seinen Untersuchungen fand Vf. amerikanische Petroleumsorten, welche bei einem Gehalte von ca. 20 p. c. an über 300° C. siedenden Bestandteilen hinsichtlich ihrer Brennfähigkeit (Dochtaufzug etc.) nichts zu wünschen ließen.

Im Anschlusse hieran weist Vf. darauf hin, daß man im allgemeinen stets danach trachtet, bei der Prüfung eines Gegenstandes denselben Weg einzuschlagen, wie beim Gebrauche desselben. Sollte man in Anerkennung der Richtigkeit dieses Prinzips sich nicht über eine Normalprüfungslampe einigen können, sowie über die anderen Punkte, welche zur Erzielung vergleichbarer Resultate vereinbart werden müssen, also über Brenndauer, Ölverbrauch, Größe und Füllung des Ölbehälters, endlich über die Flammenhöhe, ein Moment, welches für die Beurteilung einer Ölsorte von besonderem Werte ist? Die so umständlichen und sehr leicht erhebliche Fehler einschließenden photometrischen Bestimmungen könnten ganz unterbleiben, sofern nur alle in betracht kommenden Faktoren mit genügender Schärfe definiert würden. (Chem. Ind. **7.** 387—89.)

Inhalt: Arnaud, Farbstoffe der Blätter 277. — Barnes, J., Trennung der Metallchloride im Salzsäureniederschlage 282. — Beilstein, F., Prüfung des Petroleums durch fraktionierte Destillation 286. — Blomstrand, C. W., Natürlich vorkommende Uranate 278. — Clermont, P. de, und P. Chautard, Jodaceton 277. — Cook, E. H., Nachw. u. Bestimm. des Jods 281. — Czeczetka, G., Stickstoffbestimm. nach Kjehldahl 282. — Dana, J. W., Zerfall des Quarzits und Bild. von Sand, Kaolin und krystallis. Quarz 278. — Demarçay, E., Trennung des Titans von Niob und Zirkon 283. — Derby, O. A., Besondere Arten des Vorkommens von Gold in Brasilien 278; Brasilian. Mineralien 278. — Dragendorff, G., Kaffeesorten aus Brasilien 286. — Forcrand, de, Bildungswärme des Ammoniumglyoxaldisulfits 275. — Friedel, C., und Crafts, Zers. Wirkung des Ammoniumchlorides auf Kohlenwasserstoffe 273; Pyroelektrizität des Topas 279. — Furry, F. E., Verh. der Jodsäure als Indikator 280. — Haas, B., Best. d. schwefl. Säure in Wein 281. — Hart, E., Nachweis v. Jod, Brom und Chlor 281. — Hidden, W. E., Mineralog. Notizen 278. — Jackson, A. W., Colemanit 278. — Julhe, Härtung des Gipses 283. — Kissling, R., Zur Frage der Prüfung des Leuchtpetroleums durch fraktionierte Destillation 288. — Ludwig, E., Bestimm. der Harnsäure 283. — Lupton, N. T., Meteoreisen von Coahuila in Mexiko 279. — Morse, N. H., und E. H. Keiser, Apparat zur Bestimmung der Äquivalente 280. — Osmond, Bestimm. kleiner Mengen Schwefelwasserstoff in Gasgemengen 281. — Rösler, L., Anwend. der schwefl. Säure in der Kellerwirtschaft 284. — Sakurai, J., Methylenchlorjodid 275. — Schäffer, Ch. A., Neuer Tantalit-Fundort 278. — Scheurer-Kestner, Röstgase der Eisenkiese 283. — Stockbridge, H. E., Neuer Extraktionsapparat für Rübenbrei 280. — Terreil, A., Chrysotil 279. — Traub, M. C., Lakmoid als Indikator 279. — Vignon, P., Trennung der Thonerde von Eisenoxyd 282. — Wells, J. S., Bestimm. der Phosphorsäure in Düngemitteln 282. — Wiley, H. W., Bestimm. des Milchzuckers in der Milch 283.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraße 5.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 4 ist erschienen.

№ 16. **Chemisches** 22. April 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. v. Meyer, *Zur Erinnerung an Hermann Kolbe.* (Journ. prakt. Chem. **30**. 417 bis 466.)

R. W. Bunsen, *Über kapillare Gasabsorption.* (Wied. Ann. **24**. 321—46. März.)

Raoult Pictet, *Ein neues Prinzip der Kälteerzeugung.* Bei den gegenwärtigen Kälteerzeugungsmaschinen benutzt man bekanntlich einfach flüchtige Flüssigkeiten, z. B. Ammoniak, Schwefeläther, Methyläther, schweflige Säure, welche Kälte erzeugen durch ihren Übergang aus dem flüssigen in den luftförmigen Zustand, ohne daſs irgend eine chemische Wirkung mit ins Spiel kommt. Der Vf. hat zwischen den Temperaturveränderungen dieser Flüssigkeiten und ihren entsprechenden Dampfspannungen Beziehungen gefunden, welche lehrten, daſs, welches auch die flüchtige Flüssigkeit sei, die Anzahl von Kilogrammmetern, welche die Druckpumpe der Maschine verbraucht, konstant ist für einen gleichen Temperaturunterschied zwischen dem Kondensator und dem Abkühler der Kältemaschine und für die gleiche Kältewirkung.

Ein ganz anderes Prinzip macht sich geltend, wenn man statt einer einzigen bestimmten, flüchtigen Flüssigkeit eine solche anwendet, die sich in zwei oder mehrere flüchtige Flüssigkeiten spalten kann infolge einer Erniedrigung der Temperatur. Mit anderen Worten, wenn man zwei oder mehrere flüchtige Flüssigkeiten finden kann, die sich um so inniger verbinden, je höher (innerhalb bestimmter Grenzen) die Temperatur ist, und die sich mehr oder weniger vollständig trennen bei niedrigen Temperaturen, dann ist das Verhältnis zwischen den Maximalspannungen der von dieser Mischung ausgehenden Dämpfe zu den entsprechenden Temperaturen ein anderes, als das allen einfachen, flüchtigen Flüssigkeiten gemeinsame.

Um nachzuweisen, wie diese theoretische Vorstellung durch die Praxis bestätigt wird, stellt Vf. zunächst einige allgemeinere Betrachtungen an über die Verhältnisse zwischen den flüchtigen Flüssigkeiten, ihrer Siedetemperatur und ihrer chemischen Konstitution.

Bedient man sich der graphischen Methode zum Studium dieses Problems, so kann man folgendes allgemeine Gesetz aufstellen: Wenn Sauerstoff sich mit einem beliebigen Molekül einer flüchtigen Flüssigkeit verbindet, verringert sich stets ihr Verflüchtigungsvermögen, und die Temperatur des Siedepunktes der neuen Flüssigkeit steigt. Dieses Fixieren des Sauerstoffes kann ein physikalisches oder chemisches sein, es kann durch Lösung oder chemische Verbindung erfolgen.

Beispiele: Kohlenoxyd siedet bei —140°, Kohlensäure bei —75°, und das gewöhnliche Seltzer Wasser ist eine Lösung von Kohlensäure in Wasserstoffoxyd. — Schweflige Säure siedet bei —10°, wasserfreie Schwefelsäure bei +32° und Schwefelsäurehydrat bei +326°. — Schwefeläther siedet bei +35,5°, der entsqrechende absolute Alkohol bei +78,3° und das Alkoholhydrat bei einer höheren Temperatur. — Stickstoff siedet bei —180°, Untersalpetersäure bei +25°, die Salpetersäure bei +50°, das Monohydrat derselben bei +85°

und die vierfach hydrierte Säure bei +123°. — Chlor siedet bei —40°, die Unterchlorsäure bei +20° und die Chlorsäure bei +137,5°. — Kurz, stets hat die Vereinigung mit Sauerstoff die Verflüchtigungsfähigkeit der ursprünglichen Flüssigkeit vermindert.

Dieses Gesetz hat Vf. auf die Kohlensäure angewendet. Verbindet man die Kohlensäure durch physikalische Lösung mit Sauerstoff, so erzeugt man eine ganze Reihe flüchtiger Flüssigkeiten, deren Siedepunkte zwischen —71° und —7,5° liegen. Dieses „Oxydieren" wurde ausgeführt, indem die Kohlensäure mit schwefliger Säure verbunden wurde, und es wurden so eine Reihe von Verbindungen erhalten, welche nachstehend mit ihren Siedepunkten angeführt sind: $C_{40}O_{82}S$ —71°; $C_{30}O_{62}S$ —54°; $C_{20}O_{42}S$ —41°; $C_{10}O_{22}S$ —26°; CO_4S —19°; CO_6S_2 —15°; CO_8S_3 —12°; $CO_{10}S_4$ —9,5°; $CO_{12}S_5$ —8,6°; $CO_{14}S_6$ —8°; $CO_{16}S_7$ —7,5°. Man kann somit eine beliebige Flüssigkeit herstellen, welche bei einer beliebigen Temperatur zwischen —71° und —7,5° siedet.

Alle diese Flüssigkeiten haben nun folgende Eigenschaften gemein: Bei hohen Temperaturen ist die Vereinigung der Bestandteile eine vollkommene; bei niedrigen Temperaturen zersetzt sich die flüchtige Flüssigkeit in eine Reihe von Zwischenprodukten, von denen jede eigene Dämpfe entsendet. Wenn die Temperaturerniedrigung sehr beträchtlich ist, etwa —30° bis —40°, dann zersetzen sich die flüchtigen Flüssigkeiten $CO_{12}S_5$, $CO_{16}S_7$, CO_6S_3 in der Glasretorte, man sieht weifsliche Emulsionen entstehen, die sich nach einiger Zeit in mehrere sich übereinander lagernde Flüssigkeiten verwandeln, die bisher noch nicht näher untersucht sind.

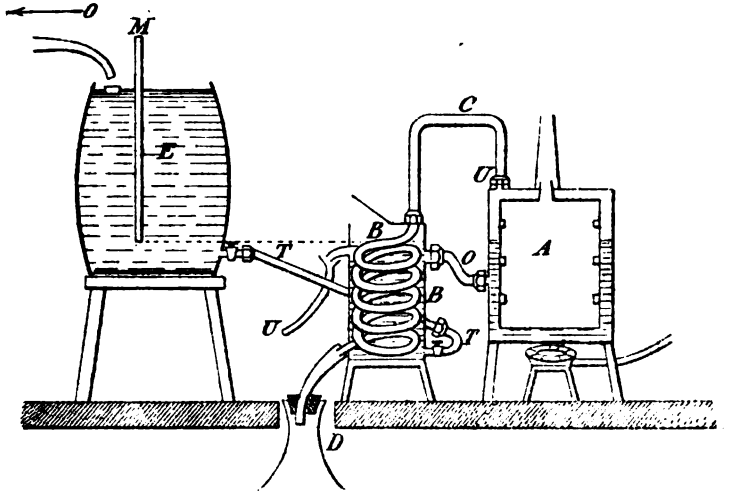
Aus diesen Thatsachen ergiebt sich eine sehr ungewöhnliche, scheinbare Anomalie in Betreff der Maximalspannungen der von diesen gemischten Flüssigkeiten ausgehenden Dämpfe. Je mehr nämlich die Temperatur sinkt, desto mehr zerlegt sich die ursprüngliche Flüssigkeit in die flüchtigen Bestandteile, von denen jeder Dampf entsendet; die Summe aller Spannungen ist bedeutend gröfser als die, welche einer einzigen Flüssigkeit entsprechen würde. Bei höheren Temperaturen hingegen verbinden sich alle diese Flüssigkeiten zu einer einzigen, und die Maximalspannung der Dämpfe ist unter dem Einflusse der sich entwickelnden Verwandtschaften merklich reduzirt. Dieses Verhältnis demonstriert Vf. durch eine Tabelle, in welcher er die Spannungen von SCO_4 mit denen von SO_2 zwischen den Temperaturen —30° und +50° vergleicht. Hier genügen einige Zahlen: Während bei —30° die Spannung des SCO_4 0,77 Atm., und die der SO_2 0,36 Atm. beträgt, bei —20° die resp. Werte 0,98 und 0,61, bei 0° resp. 1,83 und 1,51 sind, finden wir bei +20° die Spannungen 3,40 Atm. und 3,30 Atm. und bei +30° bereits für SCO_4 4,45 Atm. und für SO_2 4,6 Atm.; bei +40° schon 5,72 6,2 und bei +50° resp. 6,86 und 8,3 Atm.; die Spannung der Verbindung ist also schon bedeutend kleiner als die eines Bestandteils.

Aus all dem Vorangegangenen folgt ein für die Praxis sehr wichtiger Schluſs: Wenn man in eine Kältemaschine die neue flüchtige Flüssigkeit SCO_4 bringt, dann wird die Spannung der Dämpfe in den Kühler viel höher sein, wie die der reinen schwefligen Säure, während die Spannung bei der Compression im Kondensator, wo die Dämpfe wieder in Flüssigkeiten sich verwandeln, bedeutend geringer sein wird, als die der Dämpfe der schwefligen Säure. Der Stempel wird daher einen stärkeren Stoſs beim Saugen, einen weniger starken bei der Kompression erhalten, woraus sich ein groſser Vorteil für die zur Funktionierung der Pumpe notwendige Arbeit ergiebt. Die Bildung dieser neuen flüchtigen Flüssigkeiten, ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften eröffnen somit einen neuen Weg für die Apparate, die bestimmt sind, niedrige Temperaturen zu erzeugen und sie industriell zu benutzen. (C. r. **100**. 329; Ntf. **18**. 124—25.)

Berthelot und **Vieille**, *Über die spezifische Wärme des Wassers und der Kohlensäure bei sehr hohen Temperaturen.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **4**. 74—84. Jan.; C.-Bl. 1884. 435.)

Alex. J. Atkinson, *Dampfofen mit Destillierapparat und konstantem Wasserniveau.* Der durch nebenstehende Abbildung erläuterte Apparat gestattet eine lange Zeit hindurch in dem Ofen die Temperatur des Wasserbades zu erhalten und gleichzeitig Wasser zu destillieren, ohne Gefahr des Eindampfens. Der Ofen *A* ist von gewöhnlicher Konstruktion, aber durch ein Seitenrohr mit dem Kühlgefäfs *B* verbunden. Die Erhitzung geschieht durch einen Rundbrenner mit metallenem Zuleitungsrohr. Der Dampf zirkuliert zuerst um die Trockenkammer, entweicht dann durch das Rohr *C* in die Kühlschlange und fliefst zu Wasser kondensiert in die Vorlage *D*. Das Wasserreservoir *E* ist mit einem MARIOTTE'schen Rohr *M* und einem Hahn *u* versehen, durch welchen es mittels des Rohres *TT* von unten her in das Kühlgefäfs eintritt, in welchem es nur so hoch steigt, als die untere Öffnung des MARIOTTE'schen Rohres reicht. Ein Teil des erwärmten Kühlwassers fliefst durch das Rohr *o* in den Wasserraum des Ofens, in welchem es ebenfalls so lange ein konstantes Niveau behält, als noch Wasser aus *E* nachfliefst. Das überflüssige Kühlwasser fliefst durch das Rohr *u* ab. Der Wasserzufluſs läſst sich leicht durch Stellung

des MARIOTTE'schen Rohres regeln, und zwar so, dafs aus dem Kühlgefäfs wenig oder nichts herausfliefst. In der Praxis hat es sich als am günstigsten herausgestellt, dafs man den Wasserzufluſs so regelt, dafs in der Minute zwei Tropfen Wasser in das Rohr *u*



fliefsen. Selbstverständlich kann das Kühlgefäfs durch das Rohr *D* auch direkt mit der Wasserleitung verbunden werden. (Chem. N. **50**. 245. Ende Nov. 1884.)

E. E. H. Francis, *Über festes Filtrierpapier.* — Filtrierpapier, welches in Salpetersäure von 1,42 spez. Gew. eingetaucht und darauf mit Wasser gewaschen worden ist, besitzt eine auffallende Festigkeit, läfst aber Flüssigkeiten gut durchlaufen, verschieden von dem mit Schwefelsäure dargestellten Pergamentpapier. Solches Papier kann ohne zu zerreifsen, wie ein Stück Leinen zerrieben und gewaschen werden. Hierbei zieht es sich zusammen und giebt Aschenbestandteile ab; es erleidet einen geringen Gewichtsverlust und enthält keinen Stickstoff. Während eine 25 mm dicke Rolle aus gewöhnlichem schwedischen Filtrierpapier zusammengedreht, bei einer Belastung von 100—150 g zerreifst, trägt eine ähnliche Rolle aus mit Salpetersäure behandeltem Filtrierpapier ein Gewicht von 1,5 kg. Man kann es beim Filtrieren mittels der Filterpumpe in einem gewöhnlichen Trichter ohne Platinkonus anwenden. In sehr leichter Weise lassen sich solche Filter präparieren, wenn man sie mit ihrer Spitze in Salpetersäure eintaucht und mit Wasser auswäscht. (Chem. N. **51**. 101. 27. [19.] Febr. London Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **47**. 183.)

Joh. Walter, *Apparate für chemische Laboratorien. Die Verwendung des Dampfes im chemischen Laboratorium.* Mit Abbildungen. (Journ. pr. Chem. **30**. 410—16. Jan.)

2. Allgemeine Chemie.

Herrmann, *Krystallisationen aus gemischten Lösungen.* Das Produkt der Einwirkung des Natriums auf den Bernsteinsäurediäthylester, der Succinylobernsteinsäureester $[C_6O_2H_8](COOC_2H_5)_2$ (welcher der Kürze wegen mit S. bezeichnet sei), ist ein Körper von ausgezeichneter Krystallisationsfähigkeit; er krystallisiert im asymmetrischen System und schmilzt bei 127°. Durch Einwirkung oxydierender Agenzien entsteht aus ihm eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung, der Chinonhydrodicarbonsäureester $[C_6H_2O_4](COOC_2H_5)_2$ (hier mit C bezeichnet), der in vollkommenen Krystallen des rhombischen Systems krystallisiert und bei 133° C. schmilzt.

Vf. hat eine grofse Reihe von Krystallisationsversuchen mit Mischungen der ätherischen Lösungen dieser beiden Körper in sehr verschiedenen Verhältnissen angestellt und ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen:

1. Gemischte Lösungen von S und C geben beim Verdunsten Krystalle, welche beide Komponenten gleichzeitig enthalten.

2. Ist bei diesen gemischten Lösungen das Mengenverhältnis der Ingredienzen zwischen den Grenzen $S:C < 8$ und $S:C > 1/_2$ eingeschlossen, so entstehen neben einander

Krystalle des asymmetrischen und des rhombischen Systems. Allen auf solche Weise entstehenden, asymmetrischen Krystallen kommt die Zusammensetzung 8S + 1C und der Schmelzpunkt 125,5° zu; allen rhombischen Krystallen die Zusammensetzung 1S + 2C und der Schmelzpunkt 127°.

3. Die eben erwähnten asymmetrischen und rhombischen Krystalle bilden die Grenzglieder zweier isomorpher Reihen, von denen Vertreter erhalten werden, indem man die asymmetrischen Grenzkrystalle mit beliebigen Mengen von S, die rhombischen mit beliebigen Mengen von C zusammenkrystallisieren läßt. Je höher der Gehalt an S oder an C in den Gliedern dieser isomorphen Reihen ist, desto mehr nähert sich ihr Schmelzpunkt dem der reinen Komponenten.

Durch krystallographische Bestimmungen, welche ARZRUNI ausgeführt hat, wurde die Identität der Form asymmetrischer Mischkrystalle von verschiedener Entstehung mit der Form des S, sowie die der rhombischen Mischkrystalle mit der des C erwiesen. (Sitzungsber. d. physikalisch-mediz. Gesellschaft zu Würzburg 1884. 117; Ntf. **18.** 126.)

Ed. und **Lad. Natanson,** *Über die Dissociation des Untersalpetersäuredampfes.* (WIED. Ann. **24.** 454—67.)

Berthelot und **Vieille,** *Über die spezifische Wärme der gasförmigen Elemente bei sehr hohen Temperaturen.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **4.** 66—74. Jan.; C.-Bl. 1884. 433.)

Berthelot, *Über die Temperaturskala und die Molekulargewichte.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **4.** 84—90. Jan.; C.-Bl. 1884. 465.)

E. Werner, *Über die Substitution des Chlorwasserstoffes durch Brom.* Der Vf. hat die Einwirkung von Brom auf Phenol, auf Phenolnatrium und auf Tribromphenolnatrium thermisch studiert. (C. r. **100.** 799—801. [16.*] März.)

Berthelot und **Werner,** *Bromsubstitutionen mehratomiger Phenole. Resorcin* $C_{12}H_6O_4$, Schmelzpunkt 110°.

$C_{12}H_6O_4$ (1 Äq. = 4 l) + $3Br_2$ (25 g = 1 l) = 3HBr gelöst + $C_{12}H_3Br_3O_4$ gefällt, bei 13°. Wärme entwickelt + 63,16 cal.

Diese Zahl erhöht sich auf 63,4, wenn man die kleine Menge ($^1/_7$) Tribromresorcin, welche gelöst bleibt, mit in Rechnung zieht; allein diese Korrektion ist nicht sehr sicher, vielleicht ist es besser, sie zu vernachlässigen. Die Resultate wurden kontrolliert: 1. durch Titrieren der in der Flüssigkeit enthaltenen freien Bromwasserstoffsäure mittels Helianthin A (JOLY); 2. durch Bestimmen des Broms im Niederschlag mittels Kalk in der Rotglühhitze; 3. durch das Gewicht des Tribromresorcins selbst, welches auf einem tarierten Filter gesammelt wurde.

Tribromresorcin $C_{12}H_3Br_3O_4$. Durch die Gegenwart desselben wird die Neutralisationsgrenze der Alkalien gegenüber von Helianthin A nicht modifiziert, es hindert also das Titrieren der Bromwasserstoffsäure nicht. Andererseits kann es als einbasische Verbindung mit Phenolphtaleïn titriert werden, wodurch es möglich wird, seine Löslichkeit zu messen. Mit Lackmus ist der Farbenübergang nicht scharf und vollendet sich zwischen 1 und 2 Äq. Das feste Tribromresorcin löst sich in verdünnter Natronlauge (3,30 g in 600 ccm Natron oder 1 Äq. = 12 l) und entwickelt bei einem grofsen Überschufs des Alkali + 18,11. Mit gelöstem Tribromresorcin (0,5678 g in 500 ccm) erhielt man + 20,83 cal; allein diese Zahl ist etwa nur auf ein Zehntel genau wegen der sehr geringen Temperaturdifferenz bei so stark verdünnten Flüssigkeiten. Die Lösungswärme berechnet sich unter diesem Vorbehalt auf — 2,2 cal.

Orcin. $C_{14}H_8O_4$, Schmelzpunkt 58°.

$C_{14}H_8O_4$ (1 Äq. = 5 l) + $3Br_2$ (25 g = 1 l) = 3HBr gelöst + $C_{14}H_5Br_3O_4$ gefällt bei 13°... = 61,90 cal.

Es wurde hierbei der gelöste Teil des Tribromorcins, welcher etwa nur $^1/_{24}$ des Gesamtgewichts beträgt, vernachlässigt. Die Analyse des gefällten Tribromorcins gab 66,40 statt 66,48 Brom, die maßanalytische Bestimmung der Bromwasserstoffsäure gab 4,10 statt 4,11 g. Das gelöste Tribromorcin beeinträchtigt die Neutralisationsgrenze der Alkalien nicht merklich, und zwar weder mit Helianthin A, noch mit Phenolphtaleïn, noch mit Lackmus. Nach den bisherigen Versuchen ergiebt sich also die Wärme, welche durch 1 Äq. Brom in den genannten Phenolen entwickelt wird, wie folgt:

Normales Phenol	+ 68,45 cal
Resorcin	+ 63,16 „
Orcin	+ 61,90 „

Diese Mengen stehen einander nahe, besonders die beiden letzteren, doch sind sie nicht identisch und beim gewöhnlichen Phenol am gröfsten.

Phloroglucin, $C_{12}H_6O_6$:

$C_{12}H_6O_6$ (1 Äq. = 15 l) + $3Br_2$ (25 g = 1 l) = 3 HBr gelöst + $C_{12}H_3Br_3O_6$ gefällt bei 13° . . . +61,82 cal.

Auch hier wurde die Lösung einer kleinen Menge des Derivates vernachlässigt. Zur Kontrolle bestimmte man die in der Flüssigkeit gelöste Bromwasserstoffsäure durch Silbernitrat und fand 4,145 statt 4,151. Die obige Zahl ist noch etwas kleiner, als die für das Resorcin.

Pyrogallol, $C_{12}H_6O_6$:

$C_{12}H_6O_6$ (1 Äq. = 12 l) + Br_2 (25 g = 1 l) entwickelt bei 12,7° . . +22,42 cal.

Das Brom wurde sogleich absorbiert; alles bleibt gelöst. Die Flüssigkeit färbt sich an der Luft allmählich dunkler.

$C_{12}H_6O_6$ (1 Äq. = 12 l) + $2Br_2$ (15 g = 1 l) entwickelt bei 12,9° . . +43,81 cal.

Dieselben Beobachtungen.

$C_{12}H_6O_6$ (1 Äq. = 12 l) + $3Br_2$ (25 g = 1 l) entwickelt bei 13,4° . . +61,17 cal.

Das Brom verschwindet erst nach sechs Minuten, die Flüssigkeit ist im ersten Momente farblos und färbt sich dann an der Luft; alles bleibt gelöst.

Diese Zahlen stimmen mit den für die anderen Phenole erhaltenen überein; die Wärmeentwicklung ist nahezu proportional der Menge des angewendeten Broms. Aber die Natur der Produkte läfst sich nicht sicher feststellen, da alles gelöst bleibt. Die Vff. betrachten diese Resultate deshalb nur als eine erste Annäherung und gedenken später darauf zurück zu kommen. Dasselbe gilt für die folgenden Versuche, welche mit beiden Isomeren des Resorcins ausgeführt wurden.

Brenzkatechin, $C_{12}H_6O_4$:

$C_{12}H_6O_4$ (1 Äq. = 12 l) + Br_2 (25 g = 1 l) bei 13° . . +14,79 cal
+ $2Br_2$ „ . . +31,69 „
+ $3Br_2$ „ . . +43,60 „.

Mit Br_2 ist die Reaktion sofort beendigt, mit Br_4 sind zum Verschwinden des Broms ungefähr 22 Minuten, und mit Br_6 50 Minuten erforderlich. Die Flüssigkeit schwärzt sich dann unter Absorption von Sauerstoff aus der Luft. In Anbetracht dieser Umstände können die obigen Zahlen nur approximativ sein. In allen Fällen aber zeigt sich eine grofse Verschiedenheit der drei isomeren Oxyphenole, denn die entwickelte Wärme ist zwar beim Brenzkatechin ebenso progressiv, wie beim Resorcin und Pyrogallol, allein für ein und dieselbe Menge Brom beträgt sie beim Brenzkatechin nur $^2/_3$ von der mit den anderen Phenolen entwickelten. Das Hydrochinon zeigt eine noch gröfsere Verschiedenheit.

Hydrochinon, $C_{12}H_6O_4$:

$C_{12}H_6O_4$ (1 Äq. = 12 l) + Br_2 (25 g = 1 l) bei 12,0° . . +12,21 cal
+ $2Br_2$ „ bei 10,5° . . +13,60 „
+ $3Br_2$ „ bei 10,5° . . +14,21 „
+ $4Br_2$ „ bei 10,5° . . +14,59 „.

Man fand ferner:

($C_{12}H_6O_4$ + 2 NaO) gelöst + $3Br_2$ gelöst bei 11° . . . +25,56 cal,

was für die Reaktion ohne Alkali + 25,6 + 14,4—27,6 = +12,4 cal geben würde, also nahezu ebenso viel wie vorher.

Mit Br_2 verschwindet das Brom sogleich, und der Geruch des Chinons tritt auf. Bald nach wenigen Minuten wird grünes Chinon abgeschieden, was auf eine verwickelte Reaktion schliefsen läfst. Mit Br_4, Br_6, Br_8 bleibt zunächst ein Teil des Broms frei, und es bildet sich nicht sofort ein Niederschlag, aber nach einigen Tagen entsteht eine gelbe krystallinische Abscheidung, welche aus einem gebromten Produkt besteht.

Diese Resultate zeigen, dafs das Hydrochinon sich ganz anders, als seine Isomeren, das Resorcin und Brenzkatechin verhält, und dafs es kein tribromiertes Produkt, wenigstens nicht unmittelbar, bildet.

Obwohl die Reaktion offenbar verwickelt ist, so scheint ihr doch in allen Fällen eine

Fundamentalerscheinung zu Grunde zu liegen; es handelt sich ohne Zweifel um die Abscheidung zweier Äquivalente Wasserstoff unter Bildung von Chinon:

$$C_{12}H_6O_4 + Br_2 = C_{12}H_4O_4 + 2HBr \text{ gelöst.}$$

Diese Reaktion würde (alles gelöst) einer Wärmeentwicklung von etwa + 14 cal entsprechen, woraus sich für die Verbindung von Wasserstoff und Chinon, sei es gelöst, sei es in festem Zustande (da die Lösungswärmen der beiden Verbindungen nahezu dieselben sind):

$$C_{12}H_4O_4 + H_2 = C_{12}H_6O_4 \ldots . + 43 \text{ cal ungefähr}$$

berechnen würden. Auf diese Zahl legen die Vff. jedoch keinen grofsen Wert und machen nur bemerklich, dafs sie gröfser ist, als die Verbindungswärme des Aldehyds mit Wasserstoff zu Alkohol (+ 28 cal, beide Körper flüssig). (C. r. **100**. 688—92 [9*.] März.)

3. Anorganische Chemie.

Berthelot, *Einwirkung von Brom auf die Chloride und auf Chlorwasserstoffsäure. Neue Klasse von Superbromiden.* Der Vf. hat neue Untersuchungen über die Einwirkung von Brom auf Chloride und auf Salzsäure angestellt, um den Charakter der Reaktion sowohl von chemischem, als auch thermischem Gesichtspunkt aus festzustellen. Diese Versuche zeigen, dafs die in Frage stehende Reaktion immer Wärme entwickelt, ebenso wie die umgekehrte Reaktion. In beiden Fällen ist die Umwandlung des Systems immer exothermisch. Dies erklärt sich durch die Entstehung von sekundären Verbindungen: Bromchloride, Metallsuperbromide und Doppelsalze oder Chlorobromide. Die letzteren bilden sich besonders in der Nähe der Rotglühhitze und nehmen an den bei hoher Temperatur eintretenden Reaktionen teil. Hierbei ist Vf. zur Auffindung einer neuen Klasse sekundärer Verbindungen gelangt, welche durch Addition von Brom zu Chlorid entstehen, wie alkalische Superbromide, über die er schon früher berichtet hat.

Setzt man z. B. zu rauchender Salzsäure vom spez. Gew. 1,153, welche ungefähr der Zusammensetzung $HCl + 4{,}6H_2O$, entspricht, reines Brom, so löst sich letzteres darin in grofser Menge. Nach Verlauf von wenig Minuten kann man in dieser Weise bei 12° unter fortwährendem Schütteln in 100 ccm Salzsäure 36,4 g Brom lösen. Die Menge steigt noch mit der Zeit bis zu 40,1 g. In diesem Moment ist das Verhältnis zwischen Chlorwasserstoff und Brom 36,5 : 40,1 oder nahezu 2HCl : Br. In reinem Wasser würden sich nur 3,2 p. c. Brom lösen. Es ist hiernach klar, dafs sich ein wirkliches Bromid des Chlorwasserstoffes bildet, welches vielleicht dem Wasserstoffsuperchlorid, dessen Existenz der Vf. vor wenig Jahren angekündigt hat, entsprechen würde. Dieses Bromid wird unter gewöhnlichen Bedingungen dissoziiert, denn das Brom kann daraus in der Kälte durch einen Luftstrom getrennt werden: ein Umstand, welcher überdies zeigt, dafs es sich hier nicht um eine Vertretung des Chlors durch Brom in der Salzsäure handelt, wenigstens nicht, was die Hauptreaktion betrifft. In der That wird durch einen Strom kalte Luft, welchen man mehrere Stunden lang durch die Flüssigkeit hindurchleitet, letztere vollständig entfärbt und ihr jede Einwirkung auf Jodkalium benommen[1]; sie wurde hierauf durch Wasser verdünnt und durch Silbernitrat gefällt. 1,7407 g des trockenen Niederschlages geben nach mehrstündigem Behandeln mit trockenem Chlorgas 1,7392 g. Dieser Verlust entspricht 0,0027 g Brom, welche geringe Menge in der Salzsäure für Chlor substituiert war; sie entspricht ungefähr $^1/_{300}$ Äq.

Der Vf. hat die Wärmemenge gemessen, welche bei der Einwirkung von Brom auf rauchende Chlorwasserstoffsäure frei wird. Dieselbe beträgt bei 12° (25 g Brom in 400 ccm Flüssigkeit) für Br flüssig = 80 g : + 0,95 cal. Diese Zahl ist nahezu doppelt so grofs als die Lösungswärme des flüssigen Broms in reinem Wasser: + 0,59 cal bei 11° nach Vf. und + 0,54 cal nach Thomsen bei 18°.

Alle diese Zahlen deuten auf die Bildung einer besonderen Verbindung, nämlich eines Superbromids der Chlorwasserstoffsäure hin, welches ohne Zweifel der Formel $HCl + Br_2$ entsprechen würde, wenn man es undissoziiert erhalten könnte. Es ist dem Kaliumsuperbromid und dem krystallisierten Kaliumsuperjodid zu vergleichen, deren Bildungswärme der Vf. früher gemessen hat.

---

[1] Die Luft bewirkt unter denselben Bedingungen in rauchender oder verdünnter Salzsäure, welche mit einer kleinen Menge reiner Bromwasserstoffsäure gemischt ist, keine Zersetzung, d. h. keine Entwicklung von freiem, durch Kali in Hypobromit überführbares Brom.

Nach den obigen Resultaten entwickelt:

$$HCl \text{ konzentriert} + Br_2 \text{ gasförmig} \ldots\ldots + 9{,}1 \text{ cal.}$$

Nun hat Vf. früher mit einer Säure von gleicher Konzentration gefunden:

$$HCl \text{ konzentriert} + Cl_2 \text{ gasförmig} \ldots\ldots + 9{,}4 \text{ cal.}$$

Die konzentrierte Chlorwasserstoffsäure löst auch Jod in bedeutend gröfserer Menge, als das Wasser auf, was auf die Bildung einer bestimmten Verbindung (Perjodid) hindeutet. Der Vf. fand, dafs ein Liter dieser Säure (spez. Gew. 1,153) 6,04 g Jod löste und dadurch noch nicht gesättigt wurde, während die gleiche Menge reines Wasser nur ungefähr 0,14 g löst. Diese Lösung ist mit einer Wärmeentwicklung verbunden, deren Messung übrigens wegen der Kleinheit der Zahlen schwierig ist. Sie entspricht ungefähr + 3 cal für J = 127 g. Analoge Resultate erhält man auch mit verdünnter Salzsäure und Brom; dieselben sind aber weniger charakteristisch, als mit der konzentrierten Säure, wegen der Einwirkung, welche das überschüssige Lösungsmittel auf das Brom ausübt.

Folgendes ist eine Zusammenstellung der gemachten Beobachtungen.

Eine Lösung, die 1 Äq. Chlorwasserstoffsäure in 2 l enthielt, löste nach mehreren Tagen 44,25 g Brom, also mehr als $1^1/_2$mal soviel, als reines Wasser. Das Verhältnis zwischen Brom und Salzsäure übersteigt hier 1 Äq. des ersteren auf 2 Äq. der letzteren, welches letztere Verhältnis für die konzentrierte Säure beobachtet wurde. Daraus läfst sich schliefsen, dafs, wenn man letztere mit Wasser verdünnt, keine Abscheidung von flüssigem Brom stattfinden darf, was auch durch den Versuch bestätigt wird.

Die entwickelte Wärme ist ungefähr ebenso grofs, wie die für die Lösung von flüssigem Brom in reinem Wasser, + 0,5 cal. Ein Strom kalter Luft treibt aus der verdünnten Lösung alles freie Brom, welches sie enthält, aus. Das Brom wurde in Kalilösung aufgefangen, die alkalische Flüssigkeit angesäuert und mit einem Gemenge von Schwefelsäure und schwefliger Säure reduziert. Hierauf füllte man die beiden Hydrosäuren als Silbersalze, 1. in der durch den Luftstrom von Brom befreiten Flüssigkeit und 2. in der sauergemachten und durch schweflige Säure reduzierten Alkalilösung. Die Äquivalentverhältnisse der beiden Niederschläge, bezogen auf ein und dasselbe Gewicht Silber, ergaben die Zahl 1,1051. Nach dem ursprünglichen Verhältnis des gelösten Broms zur Chlorwasserstoffsäure hätte man 1,1060 erhalten müssen. Die salzsaue Flüssigkeit gab einen Niederschlag von Chlorsilber, in welchem das Brom 1 p. c. des Gesamtäquivalents der beiden Halogene betrug.

Die Kalilösung lieferte einen Bromsilberniederschlag, welcher nahezu 2 p. c. des Chloräquivalentes enthielt. Es ist schwierig, diese Zahlen genau festzustellen, weil die vollständige Verdrängung des Broms durch Chlor in dem trockenen Chlorsilber selbst in der Hitze mehrere Sekunden dauert, wegen der Bildung eines sehr beständigen Silberchlorobromids. Wie dem auch sei, so zeigen sie doch, dafs die Substitution des Broms für Chlor in der Chlorwasserstoffsäure innerhalb sehr enger Grenzen eingeschlossen bleibt.

Der Vf. hat auch die Wärme gemessen, welche bei der Reaktion von flüssigem Brom auf verdünnte Chlorwasserstoffsäure (1 Äq. = 2 l) entwickelt wird. Er fand + 0,49 cal für Br flüssig, d. h. nahezu dieselbe Wärme, wie mit reinem Wasser. Diese Menge mufs noch um 0,12 cal vermehrt werden, wenn man der Substitution einer geringen Menge Brom für Chlor Rechnung tragen will. Das Resultat der beobachteten Reaktion ist immer eine Wärmeentwicklung.

Folgendes sind einige Versuche mit alkalischen Chloriden und Silberchlorid.

Eine in der Kälte fast gesättigte Lösung von Chlorbarium (450 g $BaCl.2HO$ + 1000 g Wasser) löste 115 g Brom, also etwa die vierfache Menge wie das reine Wasser. Die entwickelte Wärme betrug 0,56 g für Br flüssig = 80 g. Diese Flüssigkeit schied beim Verdünnen mit Wasser kein Brom ab. Sie wurde mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt und ein Luftstrom hindurchgeleitet. Die vollständige Verdrängung des Broms erfolgte viel langsamer, als bei der Chlorwasserstoffsäure, und man gelangte selbst nach mehreren Stunden nicht zu einem vollständigen Ende. Hieraus ergiebt sich die Stabilität der letzten Spuren des Perbromids. Man verwandelte einerseits das Chlor der Flüssigkeit und andererseits das durch die Luft ausgetriebene und in Kali kondensierte Brom in die entsprechenden Silbersalze. Die Kalilösung enthielt nach der Analyse etwa $^1/_{100}$ Chloräquivalent, man sieht also, wie gering die Deplazierung des letzteren Elementes ist. Diese Menge entspricht einer Absorption von —0,11 cal, während die beobachtete thermische Resultante immer eine Wärmeentwicklung ist.

Dieselbe Chlorbariumlösung löste 1,72 g Jod, d. h. 12mal soviel als reines Wasser.

Eine fast gesättigte Chlorstrontiumlösung (400 g $SrCl.6HO$ + 1000 g Wasser) löste 92 g Brom, d. h. dreimal soviel als reines Wasser. Die entwickelte Wärme betrug + 0,50 cal für Br. flüssig = 80 g. Diese Flüssigkeit verhielt sich gegen einen Luftstrom

genau so, wie die Chlorbariumlösung. Das auf diese Weise ausgetriebene und in Kali kondensierte Brom enthielt $\frac{1,2}{100}$ Äquivalent Chlor. Bei dieser schwachen Verdrängung wurden —0,13 cal absorbiert; die thermische Resultante ist aber stets exothermisch.

Dieselbe Chlorstrontiumlösung löste 1,30 g Jod, also 9mal soviel als reines Wasser.

Endlich wurden Versuche mit 21,5 g frisch gefälltem, im Dunkeln durch Dekantieren ausgewaschenen und vollständig unveränderten Chlorsilber gemacht. Das feuchte Salz wurde in 600 ccm Wasser suspendiert und mit flüssigem Brom geschüttelt, wobei sich + 0,50 cal für Br = 80 g (gelöst) entwickeln. Es hält das Brom mit grofser Hartnäckigkeit fest, doch läfst sich letzteres durch einen hinreichend lange fortgesetzten Luftstrom fast vollständig eliminieren. Zuletzt vollendet man die Austreibung im Vakuum und trocknet das Salz. Es enthält $^{9}/_{100}$ Chloräquivalent, was ungefähr einer Absorption von 0,23 cal entspricht, aber das Gesamtresultat ist wiederum eine Entwicklung von Wärme. (C. r. **100**. 761—767 [16.] März.)

E. Divers und **Tamemasa Haga**, *Umwandlung der Nitrosulfate in Hyponitrite und Sulfite.* Die Nitrosulfate können als Thiosulfate betrachtet werden, in welchen Stickoxyd an Stelle des Schwefels steht. In Einklang mit dieser Ansicht fanden Vff., dafs ebenso wie die Thiosulfate durch Behandlung mit Natrium in Sulfit und Sulfide umgewandelt werden, die Nitrosulfate bei gleicher Behandlung Sulfite und Hyponitrite geben nach der Gleichung:

$$(SO_3K)(N_2O_2)K + 2Na = (SO_3K)Na + Na(H_2O_2)K.$$

Die Vff. schlagen deshalb den Namen *Nitrososulfat* statt Nitrosulfat vor. (Chem. N. **51**. 124. 13. [5.] März, London Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **47**. 203.)

W. Ramsay und **J. Tudor Cundall**, *Über die Oxyde des Stickstoffes.* In dieser Arbeit weisen die Vff. folgendes nach:

1. Die grüne oder blaue Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von Arsenigsäureanhydrid auf Salpetersäure entsteht, ist eine Mischung von Salpetrigsäureanhydrid und Stickstoffperoxyd in Verhältnissen, welche von der Stärke der Salpetersäure und der Temperatur, bei welcher das flüchtige Produkt konzentriert wird, abhängig sind.

2. Wenn ein wasserentziehendes Mittel, z. B. Schwefelsäure in hinreichender Menge vorhanden ist, so besteht das Destillat aus reinem Peroxyd. Dieses Verfahren ist das vorteilhafteste zur Darstellung des Peroxydes.

3. Wird Sauerstoff über die blaue Flüssigkeit geleitet, so kondensieren sich die Dämpfe in einer Kältemischung zu einer Flüssigkeit, welche ebenfalls blau oder grün ist; es gehört ein grofser Überschufs von Sauerstoff dazu, um das Salpetrigsäureanhydrid in Peroxyd umzuwandeln.

4. Wird ein Überschufs von Stickoxyd zugleich mit Peroxyd in eine abgekühlte Röhre geleitet, so bildet sich Trioxyd, dessen Menge von der Temperatur des Kühlers abhängt.

5. Die Dampfdichte einer tief blau gefärbten Flüssigkeit, welche 30 p. c. Trioxyd und 70 p. c. Peroxyd enthält, läfst erkennen, dafs das Trioxyd in gasförmigem Zustand nicht existieren kann, sondern sich sogleich in Stickoxyd und Peroxyd dissociiert. Die theoretische Dampfdichte einer solchen Mischung wurde mittels einer Formel berechnet, welche sich aus dem zweiten Gesetz der Thermodynamik von J. W. Gibbs ableitet und die Relationen zwischen der Temperatur, dem Druck und der Dampfdichte einer Mischung von NO_2 und N_2O_4 in gasförmigem Peroxyd angiebt. Es wurde gefunden, dafs die Dampfdichte einer Mischung von (NO_2 + N_2O_4) [teils in der ursprünglichen Flüssigkeit als Peroxyd anwesend, teils durch Zersetzung der anwesenden N_2O_3 in NO und (NO_2 + N_2O_4) gebildet] mit NO (erzeugt durch die Zersetzung von N_2O_3) nach der Formel von Gibbs berechnet, innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler mit der beobachteten identisch ist.

6. Die Anwesenheit oder Abwesenheit von Feuchtigkeit scheint die Reaktion zwischen NO und O_2 nicht zu beeinflussen.

7. Es ist wahrscheinlich, dafs N_2O_3 bei Zunahme der Temperatur Dissociation erleidet. (Chem. N. **51**. 102—103. 27. [19.] Febr. London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **47**. 187—99.)

L. Pfaundler, *Über die Einwirkung stark komprimierter Kohlensäure auf Glas unter dem Einfluſs von Licht.* R. Bunsen hat in Wied. Ann. **20**. 545 überraschende Versuche über die Verdichtung der Kohlensäure an blanken Glasflächen veröffentlicht, welche einen derartigen Verlauf zeigten, dafs man an eine allmähliche chemische Einwirkung der Kohlensäure auf das Glas zu denken veranlafst wurde. Bunsen selbst glaubte jedoch eine solche Vermutung als haltlos erklären zu müssen, da eine solche chemische Wirkung des Kohlensäureanhydrides mit dessen sonstigem chemischen Verhalten sich nicht zusammenreimen liefs. Durch anderweitige Erwägungen gelangte sodann Bunsen zu der Annahme, dafs sich die Kohlensäure auf der Glasoberfläche zu einer Schicht flüssigen

Anhydrides verdichtet habe und zum Teil in die molekularen Interstitien des Glases eingedrungen sei.

H. KAYSER (WIED. **21.** 495—98) hat dann die Ergebnisse der BUNSEN'schen Versuche durch eine Diffusion der Kohlensäure durch das Fett der Schliffstücke des Apparates zu erklären gesucht, welcher Erklärung jedoch BUNSEN (WIED. Ann. **22.** 145—53) auf das Entschiedenste entgegentrat, indem er den Nachweis führte, dafs auch in einem Apparate ohne Fettdichtung dieselben Resultate erhalten werden.

H. KAYSER (WIED. Ann. **23.** 416—26) hat dann in seiner Erwiderung neuerdings die Vermutung einer chemischen Einwirkung aufgegriffen, indem er sich äufserte: „Es scheint fast so, so unwahrscheinlich es auch sonst ist, als ob die von BUNSEN benutzten Glasfäden zufällig von Kohlensäure zersetzt würden; denn wenn keine Möglichkeit zu einem Verschwinden von Gas auf physikalischem Wege vorhanden ist, so bleibt nur die zu einem Verschwinden auf chemischem Wege. Die Rechnung zeigt, dafs die Bildung eines Überzuges von kohlensauren Salzen von nur 0,00001 mm Dicke genügen würde, um das Verschwinden der Kohlensäure auf chemischem Wege zu erklären. Jedenfalls zeigen, wie meine und die früheren Beobachtungen beweisen, die meisten Glassorten ein solches Verhalten nicht."

Indem Vf. die übrigen kontroversen Punkte hier unberührt läfst, beschränkt er sich auf die Mitteilung einer von ihm zufällig entdeckten Thatsache, welche beweist, dafs Kohlensäureanhydrid unter Umständen das Glas erheblich angreifen kann.

Es war bei Gelegenheit der Vorzeigung der Experimente über das Verhalten der komprimierten Kohlensäure in der Nähe der kritischen Temperatur, dafs er bemerkte, wie eine teilweise mit flüssiger Kohlensäure gefüllte zugeschmolzene Glasröhre an jenen Stellen, wo dieselbe vom konzentrierten Lichtkegel eines DRUMOND'schen Brenners, welcher zur Projektion der Erscheinungen diente, durchsetzt wurde, eine sehr augenfällige matte Oberfläche annahm. Dieselbe zeigte fast genau das Aussehen einer von gasförmiger Flufssäure schwach geätzten Glasfläche. Da sich bei diesem Versuche die Röhre in einem Wasserbade von einer Temperatur bis zu 31° C. befand und allseitig von einer Wasserschicht von mehreren Zentimetern Dicke umgeben war, so kann diese ätzende Wirkung der Kohlensäure nicht einer erhöhten Temperatur, sondern nur dem intensiven Lichte zugeschrieben werden. Die Erscheinung konnte an verschiedenen vorher als blank konstatierten Stellen der Röhre wiederholt werden, und bedurfte es der Einwirkung von nur wenigen Minuten, um dieselbe in aller Deutlichkeit hervorzubringen. Das Glas war an der angegriffenen Stelle nicht mit der flüssigen Kohlensäure bedeckt, sondern befand sich über dem Meniskus der letzteren.

Die angewandte Röhre war vor ein paar Jahren von LENOIR in Wien bezogen und für gewöhnlich in einem undurchsichtigen Etui aufbewahrt.

Es scheint nun keine unmögliche Annahme, dafs eine chemische Wirkung, die sich unter dem Einflufs starken Druckes und intensiven Lichtes binnen wenigen Minuten bemerklich macht, binnen Jahresfrist auch unter geringerem Drucke und bei gewöhnlichem Tageslichte vor sich gehen könne. Damit würde aber die von BUNSEN zuerst in Betracht gezogene, aber damals abgelehnte Vermutung, dafs das überraschende Resultat seiner Absorptionsversuche einer chemischen Wirkung zuzuschreiben sei, sowie die neuerlich ausgesprochene Ansicht von KAYSER, die oben zitiert wurde, eine gewisse Stütze gewinnen.

Dieselbe dürfte insofern willkommen erscheinen, als durch die Versuche von BESSEL-HAGEN (WIED. Ann. **12.** 425—45) erwiesen ist, dafs selbst von dem dünnen Wasserstoffgase binnen Jahresfrist durch eine dünnwandige Glasröhre bei einem Überdrucke von einer Atmosphäre nicht die geringsten Spuren durchzudringen vermögen, daher eine Permeabilität des Glases durch Kohlensäure wohl schwer anzunehmen ist. Auch die Versuche von QUINCKE (POGG. Ann. **160.** 118—126) mit Glasröhren von 1,5 mm Wandstärke, welche mit Wasserstoff sowie mit Kohlensäure bei 25 -126 Atmosphären gefüllt, nach 17 Jahren noch keine Gewichtsabnahme nachweisen liefsen, erschweren die Annahme, dafs diese Gase in die molekularen Interstitien des Glases einzudringen vermögen. Vielleicht ermöglicht die vom Vf. mitgeteilte Thatsache, diese Hypothese fallen zu lassen. (WIED. Ann. **24.** 493—95).

Odin T. Christensen, *Über die Darstellung der dem roten und dem gelben Blutlaugensalz analogen Chrom- und Manganverbindungen.* Chromidcyankalium, $K_6Cr_2Cy_{12}$; Manganidcyankalium, $K_6Mn_2Cy_{12}$; Chromocyankalium, $K_3Cr_2Cy_{12} + 6H_2O$; Manganocyankalium, $K_3Mn_2Cy_{12} + 6H_2O$.

In bezug auf die Farbe dieser Doppelcyanide liegt einiges Bemerkenswerte vor. Während das Ferrocyankalium gelb und das Kobaltcyankalium nach Descamps rot ist, haben das Mangano- und das Chromocyankalium eine blaue Farbe; die Blausäure trägt somit mit Recht ihren Namen, was die letzten Salze betrifft; bei den Eisencyaniden tritt

die blaue Farbe aber erst hervor, wenn ein Teil des Kaliums durch Eisen ersetzt worden ist, z. B. in dem löslichen Berlinerblau.

Wenn die genannten Verbindungen in die höheren Cyanide, $R^{VI}_2.Cy_{12}K_6$, übergehen, weichen sie voneinander ab; das Mangan schliefst sich dem Eisen an und bildet, wie dieses, ein rotes Doppelcyanid mit Kalium, während das Chrom sich dem Kobalt ähnlich verhält und ein hellgelbes Kaliumdoppelcyanid bildet. Kobalt und Chrom, welche sich hier einander anreihen, bilden aber bekanntlich beide wohlcharakterisierte Ammoniakverbindungen, und die Luteosalze des Chroms, welche neuerdings von JÖRGENSEN untersucht worden sind, haben beinahe dieselbe gelbe Farbe wie die des Kobalts; wir sehen hier eine deutliche Farbenanalogie zwischen den Ammoniakverbindungen und den Doppelcyaniden dieser beiden Metalle, und, wie auch BLOMSTRAND (Die Chemie der Jetztzeit S. 323) nachgewiesen hat, ist eine Analogie zwischen der Konstitution dieser Verbindungen unverkennbar; die Formeln der Luteochloride, $R^{VI}_2(NH_3)_{12}Cl_6$, und die der Kaliumdoppelcyanide, $R^{VI}_2(CN)_{12}K_6$, deuten dies bestimmt an. Das Eisen und das Mangan, von welchen wir keine entsprechenden Ammoniakverbindungen kennen, bilden, wie oben bemerkt, Kaliumdoppelcyanide, welche nicht hellgelb, sondern rot sind. Dafs die Farbe der chemischen Verbindungen häufig von der Konstitution abhängt, ist wohl eine Thatsache, welche häufig bemerkt wird, besonders bei den Metallammoniakverbindungen und anderen damit analog konstruierten Verbindungen.

In den hier erwähnten Verbindungen reiht das Chrom sich an das Mangan in den Oxydulverbindungen und an das Kobalt in den Oxydverbindungen. Vf. ist zur Zeit mit einer gröfseren Arbeit über Doppelverbindungen von $Mn^{VI}_2Fl_6$ mit anderen Fluormetallen beschäftigt, und es hat sich dabei gezeigt, dafs die Farbe einiger dieser Verbindungen mit der einiger entsprechenden Doppelchloride von $Cr^{VI}_2Cl_6$ zusammenfällt. Wir bekommen somit auch hier eine Analogie zwischen den Farben einiger von Manganoxyd und Chromoxyd abgeleiteten Verbindungen. (Journ. pr. Chem. **31**. 163—173. Ende März [Jan.] Kopenhagen, Polytechnikum.)

Greville Williams, *Über die Okklussion von Wasserstoff durch Zinkstaub und über das Meteoreisen von Lenarto.* Nachdem der Vf. in seiner ersten Mitteilung (S. 118) auf die Thatsache, dafs der Zinkstaub Wasserstoff okkludiert, hingewiesen, hat er die Menge desselben jetzt quantitativ bestimmt. Vorläufige Versuche zeigten, dafs der käufliche Zinkstaub den okkludierten Wasserstoff schon unterhalb des Schmelzpunktes des Glases abgiebt. Es war daher nicht nötig, zur Extraktion des Wasserstoffes eine Sprengelpumpe anzuwenden, wie GRAHAM bei seiner Untersuchung des Meteoreisens von LENARTO gethan hat. Der von dem Vf. benutzte Apparat bestand in einer kleinen Retorte mit langem, dreimal rechtwinklig gebogenem Gasableitungsrohre, so dafs der letzte lange Schenkel senkrecht nach oben gerichtet war. In die Retorte waren vorher 6,4790 g Zinkstaub gebracht und die Öffnung zugeschmolzen worden. Die umgebogene Röhre tauchte in Wasser, und über das senkrechte Ende wurde eine mit Wasser gefüllte graduierte Röhre übergestürzt, so dafs das offene Ende des Gasableitungsrohres bis ganz hinaufreichte. Man erhitzte hierauf die Retorte, bis alles Gas ausgetrieben war, und konnte nun unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur das Volum des okkludierten Wasserstoffgases bestimmen. Dieses betrug 37,5 ccm.

Zur Bestätigung wurde die gleiche Menge Zink in das hintere Ende einer Verbrennungsröhre gebracht und ein Asbestpfropf vorgesetzt, dann die Röhre mit granuliertem Kupferoxyd gefüllt. Dann verfuhr man ganz wie bei einer Elementaranalyse und fand nach Ausführung aller Korrekturen 40,05 ccm Wasserstoff, also 2,5 mehr als vorher.

Da die Verbrennung mit Kupferoxyd bekanntlich immer einen geringen Überschufs an Wasserstoff giebt, so dürfte das Mittel aus beiden Beobachtungen (38,75) annähernd richtig sein. Das Volum, welches 6,4790 g Zinkstaub einnimmt, wurde durch Einbringung in Alkohol bestimmt und genau gleich 1 ccm gefunden. Der käufliche Zinkstaub schliefst demnach sein 39faches Volum an Wasserstoff ein.

Diese Resultate müssen, wie der Vf. denkt, die Ansichten über den Ursprung des Wasserstoffes in dem Meteoreisen von LENARTO in etwas modifizieren.

GRAHAM (Proc. Roy. Soc. **15**. 502) hat daraus mittels der Sprengelpumpe das 2,85fache Volum eines gemischten Gases extrahiert, welches 85,68 p. c. Wasserstoff enthielt. Da rotglühendes Eisen bei gewöhnlichem Drucke nur ungefähr sein halbes Volum Wasserstoff okkludiert, so nahm GRAHAM an, dafs sich das genannte Meteoreisen während einer gewissen Zeitperiode in einer Wasserstoffatmosphäre unter stärkerem Drucke befunden haben müsse. Da nun aber der Zinkstaub sein 39faches Volum Wasserstoff absorbiert, ohne dafs er überhaupt in einer Wasserstoffatmosphäre sich befunden hat, so mufs man annehmen, dafs in beiden Fällen der Wasserstoff nur vom Wasser herrührt. Der Vf. hofft, hierüber bald Näheres mitteilen zu können. Jedenfalls ist es bezeichnend, dafs der

Zinkstaub sich, wenn er mit Wasser befeuchtet wird, erhitzt. (Journ. of Gas Lighting; Chem. N. **51**. 146—47. 27. März.)

Lecoq de Boisbaudran, *Legierungen von Indium und Gallium.* Die früher (**78**. 483) von dem Vf. dargestellten Aluminiumgalliumlegierungen zeigten insofern ein merkwürdiges Verhalten, als sie das Wasser lebhaft zersetzten. Zum Vergleich hat er jetzt verschiedene Indiumgalliumlegierungen dargestellt, doch zeigte sich, daſs diese auf das Wasser nicht wahrnehmbar zersetzend einwirken. Sie werden selbst von verdünnter Salzsäure nur sehr langsam angegriffen. Es lösen sich in diesem Falle von jedem Metall der Zusammensetzung der Legierung entsprechende Mengen. Königswasser wirkt lebhaft darauf ein. Die Schmelzpunkte sind schwer zu bestimmen, weil die Legierungen zuerst erweichen, bevor sie schmelzen. Es wurden folgende Legierungen dargestellt: 2 In + Ga, In + Ga, In + 2 Ga, In + 4 Ga. (C. r. **100**. 701—703 [9.*] März.)

C. Rammelsberg, *Über die Oxyde des Mangans und Urans.* Bei beiden Metallen entsprechen sich die Oxyde RO, R_3O_4, R_2O_3 und RO_2, und man hat:

MnO und $UO_2.O$ (Trioxyd)
$Mn_3O_4 = 2MnO + MnO_2$ und $2UO_3.O + UO_2$ (grünes Oxyd)
Mn_2O_3 des Braunits $= MnO + MnO_2$ und $UO_3.O + UO_2$ (schwarz. Oxyd)
MnO_2 und UO_3.

Bei beiden sind die R_3O_4 die in höherer Temperatur allein beständigen und deshalb zur Bestimmung des Metalls vorzugsweise dienenden Oxyde.

Das Urandioxyd, UO_2, geht durch Oxydationsmittel in Uranylmonoxyd, $UO_3.O$, über. Umgekehrt verwandelt sich das unterphosphorigsaure Uranyl, $H_4(UO_2)P_2O_4$, durch Erhitzen unter Entwicklung von Wasserstoff in metaphosphorsaures Uran, UP_2O_6.

Während uns $MnCl_2$ in fester Form bekannt ist, existieren auſser dem entsprechenden Uranylchlorür, $UO_2.Cl_2$, das dem Dioxyd proportionale Tetrachlorid, UCl_4, ja selbst UCl_3 und UCl_5. (Math.-naturw. Mitt. d. Berl. Akad. 39—45.)

4. Organische Chemie.

C. Hintze, *Beiträge zur krystallographischen Kenntnis organischer Verbindungen.* Tetraphenyläthan, Triphenylmethan, Triphenylbrommethan, Triphenylcarbinoläthyläther, p-Phenylendiamin, Thioharnstoff, inaktiv weinsaures Calcium, maleïnsaures Barium, Isobenzil. (Ztschr. f. Krystallographie **9**. 536—57.)

Jacob Nemirowsky, *Über die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Glykolchlorhydrin.* Anschlieſsend an die frühere vorläufige Notiz (**84**. 23) teilt Vf. jetzt einige Resultate mit, zu denen er gelangt ist, indem er flüssiges Phosgen auf Äthylenchlorhydrin einwirken lieſs. Er erwartete, daſs diese Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen werde:

$$2C_2H_4\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + COCl_2 = C_2H_4\begin{matrix}O-CO-O\\Cl\end{matrix}C_2H_4 + 2HCl.$$

Jedoch treten nur gleiche Moleküle des Chlorhydrins und Chlorkohlenoxydes in Wechselwirkung, indem sich neben einem Molekül Salzsäure der Chloräthylchlorameisenäther bildet:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2OH\end{matrix} + COCl_2 = \begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2OCOCl\end{matrix} + HCl.$$

Zur Darstellung dieses Esters, welcher auch, um seine Beziehung zum Äthylenchlorhydrin schärfer hervortreten zu lassen, als Monochloräthylenoxycarbonyl bezeichnet werden kann, verfuhr Vf. analog, wie bei der Darstellung des Glykolcarbonates, indem er gleiche Moleküle Chlorhydrin und flüssiges Phosgen in einer zugeschmolzenen Röhre ohne Erwärmung aufeinander einwirken lieſs, das flüssige Reaktionsprodukt mit kohlensaurem Kali neutralisierte und die freie Verbindung mit Äther auszog.

Der *Monochloräthylchlorameisenäther* ist eine wasserhelle, an der Luft rauchende Flüssigkeit von durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruche; derselbe ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther dagegen leicht löslich; siedet zwischen 150—160°. Dieser interessante, reaktionsfähige Körper wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt, wohl aber bei längerem Erhitzen mit verdünnter Kalilösung am Rückfluſskühler; dabei bilden sich Glykol, Kaliumcarbonat und Chlorkalium. Bemerkenswert ist die Umsetzung, welche der Ester durch Ammoniak erleidet: das Chlor des Carbonylchlorides wird abgespalten unter Salzsäurebildung und durch Amid ersetzt, so daſs der Chloräthylcarbaminsäureester

(Chloräthylenoxycarbonylamid), $CH_2Cl.CH_2)OCONH_2$, entsteht. Der Körper krystallisiert in weiſsen, groſsen Prismen, welche bei 76° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind.

Auf analoge Weise erhielt Vf. die korrespondierende Anilidverbindung, den *Chloräthylphenylcarbaminsäureester*, $(CH_2ClCH_2)OCON\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}$. Derselbe krystallisiert in Nadeln, die bei 51° schmelzen. In Alkohol und Äther ist er leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich, löst sich aber zum Teil in kochendem Wasser.

Der Chloräthylphenylcarbaminsäureester erleidet eine höchst interessante Umsetzung, wenn man ihn kurze Zeit am Rückfluſskühler zum Sieden erhitzt und nachher mit konzentrierter Kalilauge kocht. Beim Erkalten scheidet sich eine kompakte krystallinische Masse aus, die aus kochendem Wasser oder warmem Alkohol in schönen, weiſsen, rhombischen Tafeln krystallisiert, die bei 124° schmelzen. Die Analyse dieses Körpers führte den Vf. zur Formel $C_9H_9NO_2$, welche er als das Anhydrid des noch nicht dargestellten Äthoxyloxycarbonylphenylamins, $\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2OCONHC_6H_5\end{matrix}$, auffaſst: $\begin{matrix}CH_2\text{———}|\\|\qquad\quad|\\CH_2OCONC_6H_5\end{matrix}$, entstanden aus dem Chloräthylphenylcarbaminsäureester durch Abspaltung von 1 Mol. HCl:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2OCON\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\end{matrix} = HCl + \begin{matrix}CH_2\text{———}|\\|\qquad\quad|\\CH_2OCONC_6H_5\end{matrix}.$$

Beim Erhitzen des Anhydrids mit konz. rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 170° spaltet sich Kohlensäure ab, und es entsteht das in groſsen monoklinen Prismen krystallisierende *salzsaure Chloräthylphenylamin* nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2\text{- - -}|\\|\qquad\quad|\\CH_2OCONC_6H_5\end{matrix} + 2HCl = \begin{matrix}CH_2ClCH_2\\C_6H_5NHCl\\H\end{matrix} + CO_2.$$

Der Schmelzpunkt des lufttrocknen Salzes liegt bei 158°. Durch Kalihydrat fällt ein in Äther lösliches Öl aus, wahrscheinlich die freie Base, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist, dabei aber zum Teil in eine weiſse feste Modifikation übergeht, die sich weder in Wasser, noch in Alkohol und Äther löst. (Journ. prakt. Chem. **31.** 173—75. Ende März. Dresden, Polytechnikum.)

Ch. Dubois und **L. Padé**, *Untersuchungen über die Fette.* Die Vff. haben den Schmelzpunkt und den Erstarrungspunkt verschiedener Fette bestimmt und die Fettsäuren mikroskopisch geprüft. Die untersuchten Fette sind Schweineschmalz, Rinds- und Hammeltalg, Butter und Margarin. (Bull. Paris **43.** 207—12. 5. März.)

Otto Antrick, *Über einige Verbindungen des Diacetonamins mit Aldehyden.* Zur Darstellung von *Valerdiacetonamin* $(CH_3)_2 = CH - CH_2 - \begin{matrix}CH - CH_2 - CO\\|\qquad\qquad\quad\diagdown\\NH - C(CH_3)_2 - CH_2\end{matrix}$ digeriert man 1 Teil Diacetonaminoxalat mit 1 Teil Valeraldehyd in alkoholischer Lösung längere Zeit am Rückfluſskühler. Es scheidet sich zunächst das Oxalat der Base in feinen, sternförmig gruppierten Nadeln ab, die beim Erhitzen auf 190° unter Zersetzung schmelzen. Aus dem Oxalat wurde die Base in der Weise erhalten, daſs jenes in ganz verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ätzkali ziemlich stark übersättigt wurde. Der Flüssigkeit wurde die Base mittels Äther entzogen. Nach dem Verdampfen des letzteren blieb ein fast farbloses zähflüssiges Öl zurück, das bei 0° erstarrte. Wird die Krystallmasse aus absolutem Äther umkrystallisiert, so erhält man derbe, sternförmige Nadeln, die bei 15° erweichen und bei 21—22° schmelzen. — Das Valerdiacetonamin löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol und Ligroïn, in Wasser ist es fast unlöslich. Die Lösungen reagieren stark alkalisch. Von seinen Salzen krystallisiert das Chlorplatinat relativ leicht, weniger gut das Brom- und Jodhydrat; sehr leicht löslich ist das Sulfat und das Chlorhydrat. Das Platinat schmilzt bei 205°, das Bromhydrat bei 216°. Bei der Reduktion der Base mit Natriumamalgam in schwachsaurer Lösung resultierte ein farbloses, dickflüssiges Öl, das nicht zur Krystallisation zu bringen war; beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade lieferte letzteres das Sulfat einer Base, welche in ihrem ganzen Verhalten an die Acetonine erinnert. Das oben erwähnte Öl ist wahrscheinlich „*Valerdiacetonalkamin*“ und die daraus durch konz. Schwefelsäure gewonnene Base das „*Valerdiacetonin*“.

Önanthdiacetonamin, $C_{13}H_{25}NO$; das *Oxalat* dieser Base entsteht durch vierzehn-

stündiges Erhitzen gleicher Gewichtsteile Diacetonaminoxalat und Önanthol in der dreifachen Menge Alkohol am Rückflufskühler. Bei 150° zersetzt sich das Salz. Die Base selbst schmilzt bei 29,5°, ist löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Ligroïn und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung, welche von Quecksilberchlorid- und Höllensteinlösung weifs gefällt wird, reagiert stark alkalisch.

Cinnamdiacetonamin, $C_{15}H_{19}NO + {}^1/_2H_2O$. Sein Oxalat erhält man in analoger Weise, wie das der beiden vorhergehenden Basen. Die Base selbst krystallisiert in kleinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 49°. Das Krystallwasser verliert die Verbindung schon beim Stehen über Schwefelsäure vollkommen, und es bleibt der Körper von der Formel $C_{15}H_{19}NO$ als gelb gefärbter dickflüssiger Sirup zurück.

Aus einer Lösung von Diacetonaminoxalat und Parasoxybenzaldehyd in Alkohol scheidet sich nach dem Kochen am Rückflufskühler das saure Oxalat des *Paraoxybenzoldiacetonamin* in säulenförmigen Prismen ab, das bei 193° unter Zersetzung schmilzt und die Zusammensetzung $C_{13}H_{17}NO_2.C_2H_2O_4$, besitzt.

Das Oxalat des *Anisdiacetonamins*, $(C_{14}H_{19}NO_2)_2.C_2H_2O_4$, entsteht wie die Oxalate der bereits erwähnten Basen, schmilzt bei 210° unter Zersetzung, löst sich leicht in verdünnter Salzsäure. Platinchlorid fällt aus dieser Lösung ein schwer lösliches, gut krystallisierendes Chloroplatinat. Die Base selbst ist ein dickflüssiges Öl, das weder durch Destillation noch Krystallisation in eine für die Analyse geeignete Form gebracht werden konnte.

Das *Orthonitrobenzaldiacetonamin* ist ein dickflüssiges, weingelb gefärbtes Öl, dessen alkoholische Lösung mit Oxalsäure versetzt das Oxalat $(C_{13}H_{16}N_2O_3)_2C_2H_2O_4$ herausfallen läfst; letzteres zersetzt sich, auf ca. 190° erhitzt. Es werden von dieser Base das Chlorhydrat und Platindoppelsalz beschrieben. Reduziert man die Base mit Zink oder Zinnchlorür, so entsteht nicht das Orthoamidoderivat, sondern es tritt der Zerfall des Moleküls ein; hierbei bildet sich in geringer Menge eine mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Base, die wahrscheinlich ein Chinolinabkömmling ist. Bei Anwendung von Natriumamalgam in saurer Lösung liefs sich eine sehr leicht zersetzliche Base abscheiden.

Metanitrobenzaldiacetonamin, wie die übrigen Diacetonamine aus dem zunächst dargestellten Oxalat in Freiheit gesetzt, ist ein stark alkalisch reagierendes, madeirafarbenes und dickflüssiges Liquidum, dessen Chlorhydrat, $C_{13}H_{16}N_2O_3.HCl$ bei 208° schmilzt, und dessen Platindoppelsalz in feinen spitzen Nadeln vom Schmelzpunkt 203° C. krystallisiert. Das Sulfat schmilzt bei 196°. Wird das Metanitrobenzaldiacetonamin in salzsaurer Lösung mit Zinnchlorür reduziert, so entsteht das *Metaamidobenzaldiacetonamin*, ein weingelbes, dickflüssiges, nicht krystallisierbares Öl, dessen Lösungen stark alkalisch reagieren. Sein *saures Oxalat* $C_{13}H_{18}N_2O.C_2H_2O_4$ schmilzt bei 113° unter Zersetzung.

Das Oxalat des *Paranitrobenzaldiacetonamins* liefert beim Zersetzen mit Kalilauge die freie Base, $C_{13}H_{16}N_2O_3$ in schönen prachtvollen Nadeln, von schwach gelblicher Farbe und vom Schmelzpunkt 142,5°; sie reagiert alkalisch, ihr Chlorhydrat bräunt sich beim Erhitzen auf 200° und schmilzt dann etwa bei 206° unter Verkohlung; das entsprechende Chlorplatinat bildet flache Prismen, die bei 218° unter Zersetzung schmelzen. Mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung reduziert entsteht das *Paraamidobenzaldiacetonamin*, ein weingelb gefärbtes, stark alkalisch reagierendes Öl, dessen saures Oxalat $C_{13}H_{18}N_2O.C_2H_2O_4$ in Alkohol und Wasser leicht löslich, in Äther unlöslich ist.

Aus Diacetonamin und Kalihydrat bildet sich in der Kälte eine Base, $C_{12}H_{24}N_2O$; dieselbe krystallisiert in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 83° und ist als *Diacetonaminanhydrid* ($2C_6H_{13}NO = C_{12}H_{24}N_2O + H_2O$) zu bezeichnen. Aus der mit Platinchlorid und Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung der Base fällt auf Zusatz von Platinchlorid das Platindoppelsalz. Wird die wässerige Lösung der Base zum Sieden erhitzt, so entweicht Ammoniak und ein indifferentes Öl von den Eigenschaften des Mesityloxyds, nebenher findet sich im Destillat Diacetonamin. (Lieb. Ann. **227**. 365—83 [6. Dez. 1884] 2. Febr. 1885. Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.)

A. Weddige und **M. Körner**, *Über polymeres Dichloracetonitril.* Durch längeres Einleiten von vollständig trockner Salzsäure in gewöhnliches Dichloracetonitril, $CHCl_2CN$ (aus Dichloracetamid und Phosphorsäureanhydrid dargestellt) erhält man ein in weifsen Nadeln krystallisierendes Additionsprodukt, welches durch seine leichte Zersetzlichkeit ausgezeichnet ist. Wird dieses Additionsprodukt im geschlossenen Rohre mehrere Stunden auf 130—140° erhitzt, so erfolgt eine Spaltung in seine Komponenten und zugleich eine Umwandlung des Dichloracetonitrils in eine polymere Modifikation. Beim Öffnen des Rohres entweichen Ströme von Salzsäure; das polymere Nitril bleibt als grauweifse Krystallmasse zurück, welche durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol, unter Zuhilfenahme von Tierkohle, leicht zu reinigen ist.

Das polymere Nitril krystallisiert in ziemlich grofsen, diamantglänzenden Prismen, welche bei 69—70° schmelzen. Es ist in Alkohol, Äther, Benzol etc. leicht löslich, schwer in Wasser. Basische Eigenschaften besitzt es nicht. Durch Alkalien und Ammoniak wird

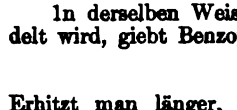
es schon in der Kälte verändert; M. KÖRNER ist mit der Untersuchung dieser Reaktionen beschäftigt.

Auf Mono- und Trichloracetonitril wirkt Salzsäure ebenfalls unter Bildung von Additionsprodukten ein, von welchen jedoch bis jetzt nur das letztere in ein polymeres Trichloracetonitril übergeführt werden konnte. Dasselbe ist identisch mit dem aus polymerem Cyankohlensäureäther dargestellten Nitril, über welches demnächst genauer berichtet werden soll. (Journ. pr. Chem. **31**. 176. Ende März Leipzig.)

W. H. Perkin jun., *Über Benzoylessigsäure und einige ihrer Derivate.* III. Teil. Vergl. S. 226. *Dibenzoylbernsteinsäureäthyläther*, erhalten durch Behandeln von Benzoylnatriumessigäther mit Jod, krystallisiert aus Äther in bei 129° schmelzenden Nadeln. Er wird durch Einwirkung von Natriumalkoholat in ein Dinatriumderivat umgewandelt, aus welchem das Natrium, wie es scheint, durch Jod ausgeschieden werden kann. *Dibenzoylbernsteinsäure* entsteht durch Zersetzung des Äthers mit alkoholischem Kali, sie ist indes schwer zu bereiten. Kocht man den Dibenzoylessigäther mit verdünnter Schwefelsäure, so wird er in eine Säure umgewandelt, welche der HARROW'schen Carbopyrotritarsäure entspricht:

$$C_{22}H_{22}O_6 + H_2O = C_{18}H_{12}O_5 + 2C_2H_6O.$$

Von derselben stellte der Vf. eine Reihe von Salzen dar. Wird sie mit überschüssigem Essigsäureanhydrid behandelt, so giebt sie die Elemente von 1 Mol. Wasser ab und geht in den schön krystallisierenden neutralen Körper $C_{18}H_{10}O_4$ über, welcher durch alkoholisches Kali wieder in die Säure umgewandelt werden kann. Der Vf. betrachtet die Säure $C_{18}H_{12}O_5$ als *Diphenylfurfurdicarboxylsäure:*



Benzoylbernsteinsäureäthyläther wird durch Einwirkung von Monochloressigsäureäthyläther auf Benzoylnatriumessigsäureäthyläther erhalten. Durch Kochen mit konzentriertem Barytwasser zerfällt er in Benzoesäure und Bernsteinsäure; wendet man aber verdünnte Schwefelsäure an, so entstehen Benzoylpropionsäure und Kohlensäure.

In derselben Weise wie Acetessigäther beim Erhitzen in Dehydracetsäure umgewandelt wird, giebt Benzoylessigäther die entsprechende *Dehydrobenzoylessigsäure:*

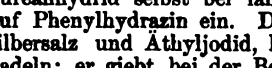
$$C_{18}H_{12}O_4 = 2C_{11}H_{12}O_3 - 2C_2H_5OH.$$

Erhitzt man länger, so treten andere Kondensationsprodukte auf, von welchen der Vf. zwei beschreibt; diese entstehen wahrscheinlich aus 3, bez. 4 Mol. des Äthers durch Austritt von 3, bez. 4 Mol. Alkohol.

Dehydrobenzoylessigsäure krystallisiert in langen, gelben, bei 171—172° schmelzenden Nadeln; sie ist einbasisch und bildet eine Reihe beständiger Salze. Sie verbindet sich nicht mit Brom und wird von Essigsäureanhydrid selbst bei langem Erhitzen nicht angegriffen, dagegen wirkt sie leicht auf Phenylhydrazin ein. Der Dehydrobenzoylessigsäureäthyläther, dargestellt aus dem Silbersalz und Äthyljodid, krystallisiert aus Benzin in farblosen, bei 159° schmelzenden Nadeln; er giebt bei der Behandlung mit Natriumalkoholat ein (wahrscheinlich Mono-)Natriumderivat.

Die Dehydrobenzoylessigsäure wird durch Einwirkung von alkoholischem Kali in Benzoylessigsäure umgewandelt; mit Natriumamalgam giebt sie die Säure $C_{18}H_{14}O_4$ und zugleich eine kleine Menge einer anderen Säure von der Formel $C_{18}H_{12}O_3$ oder vielleicht $C_{18}H_{14}O_3$. Bei der Behandlung mit PCl_5 geht sie in das gechlorte Produkt $C_{18}H_{11}ClO_3$ über, welches wahrscheinlich eine gechlorte Säure $C_{17}H_{10}ClO.COOH$ ist.

Auf Grund seiner Beobachtungen giebt der Vf. der Dehydrobenzoylessigsäure die Formel:



Er nimmt an, dafs in fast allen Fällen von Kondensation des Acetessigäthers und des Benzoylessigäthers das Molekül zuvor eine innere Umwandlung erleidet, wobei das beständige Molekül $C_6H_5.CO.CH_2.COOC_2H_5$ in das unbeständige $C_6H_5.C(OH):CH.COOC_2H_5$ umgewandelt wird. (Chem. N. **51**. 126—27. 13. [5.] Mai, London Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **47**. 240—63.)

H. Kolbe, *Beiträge zur Ermittelung der chemischen Konstitution des Isatins.* (Journ. pr. Chem. **30**. 467—83.)

E. von Meyer, *Über Isatosäure.* Nachtrag zu vorstehender Abhandlung. (Journ. pr. Chem. **30**. 484—87.)

Otto Antrick, *Über Benzylindol.* Nach den Versuchen von Emil Fischer und Otto Hess (Ber. Chem. Ges. **17**. 559) lassen sich Alkylderivate des Indols ohne Schwierigkeit in beliebiger Menge aus den Verbindungen der sekundären aromatischen Hydrazine mit Brenztraubensäure gewinnen. Um die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode zu prüfen, hat Vf. dieselbe beim Benzylphenylhydrazin versucht und dabei die nämlichen Erscheinungen beobachtet, wie sie von den beiden Genannten für das Methyl-, Äthyl- und Phenylderivat angegeben sind. Als Ausgangsmaterial diente das Benzylanilin, das zuerst in *Benzylphenylnitrosamin*, $C_6H_5.CH_2—N(C_2H_5)—NO$, übergeführt wurde. Dasselbe schmilzt bei 58° und wird durch Zinkstaub und Eisessig in Benzylphenylhydrazin reduziert. Letzteres geht nach mehrstündiger Digestion mit Brenztraubensäure bei gewöhnlicher Temperatur in ein rotbraunes, hauptsächlich aus *Benzylphenylhydrazinbrenztraubensäure* bestehendes Öl über. Diese Säure liefert beim Erwärmen mit Salzsäure die *Benzylindolcarbonsäure*, $C_{16}H_{13}NO_2$, die aus Eisessig umkrystallisiert, bei 195° unter Gasentwicklung schmilzt und, über ihren Schmelzpunkt (bis 215°) erhitzt, unter Abgabe von Kohlensäure *Benzylindol*, $C_{15}H_{13}N$, bildet. Man reinigt dasselbe durch Übertreiben im Wasserdampfstrome; die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in schwach gelblich gefärbten Nadeln, die bei 44,5° schmelzen. Die alkoholische Lösung färbt einen Fichtenspan nach dem Ansäuern mit Salzsäure rotviolett. Gegen salpetrige Säure verhält es sich ähnlich, wie das Indol, und giebt mit Pikrinsäure eine in roten Nadeln krystallisierende Doppelverbindung.

Bei geeigneter Oxydation läfst sich das Benzylindol in *Benzylpseudisatin* umwandeln. Am besten geht man zur Darstellung des letzteren von der Benzylindolcarbonsäure aus, die man durch eine ganz schwach alkalische Lösung von Natriumhypochlorit oxydiert. Das Benzylpseudisatin, $C_{15}H_{11}NO_2$, krystallisiert in langen, seideglänzenden, rot gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 131°, welche mit Steinkohlenteerbenzol in konzentrierter Schwefelsäure die bekannte Indopheninreaktion geben. (Lieb. Ann. **227**. 360—65. 6. Dez. 1884. [2. Febr. 1885.] Chem. Lab. d. Univ. Erlangen.)

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* Zweite Abhandlung. Die in der ersten Abhandlung (**84**. 900) mitgeteilte Thatsache, dafs gewisse Terpene mit Brom zu sehr schön krystallisierenden Tetrabromiden sich vereinigen, liefs erwarten, dafs sie sich zu einer Charakterisierung und Unterscheidung einzelner Glieder dieser noch so unzureichend bekannten Körpergruppe würde verwerten lassen. Dies hat sich in vollem Mafse bestätigt.

Aus den als *„Hesperiden“* und *„Cinen“* (Cynen) bezeichneten Terpenen wurden zwei verschiedene schön krystallisierende Bromide erhalten, von denen das eine bei 104—105°, das andere bei 125—126° schmolz, welchen die Formel $C_{10}H_6Br_4$ zukommt, und welche durch direkte Addition von vier Bromatomen zu dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ entstehen. Beide unterscheiden sich noch durch die verschiedene Löslichkeit in Äther und ihre Krystallform. Das bei 104—105° schmelzende Bromid ist rhombisch-hemiëdrisch mit dem Axenverhältnis $a:b:c = 0{,}50840:1:0{,}42820$; das bei 125—126° schmelzende Bromid ist rhombisch mit dem Axenverhältnis $a:b:c = 0{,}52380:1:0{,}44948$.

Zur Darstellung der Tetrabromide bringt man in einen durch Wasser oder Eis kaltzuhaltenden Kolben 1 Vol. Terpen in 4 Vol Alkohol und 4 Vol. Äther. Zu dieser Mischung tropft man unter Vermeidung zu starker Erwärmung 0,7 Vol. Brom. Die Flüssigkeit läfst man in einer Schale verdunsten, filtriert die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge durch Glaswolle, wäscht die ersteren mit Alkohol aus und krystallisiert aus reinem Äther um. Der Alkohol ist bei dieser Reaktion nicht störend.

Amerikanisches Terpentinöl. Das bei 159—161° siedende Terpentinöl liefert mit Brom ein flüssiges Bromid. Beim Erhitzen auf 250—270° verwandelt sich das Terpentinöl zum Teil in eine polymere, zum Teil in eine höher siedende isomere Verbindung, die in sehr reichlicher Menge in den Produkten enthalten ist, welche zwischen 175—185° sieden. Diese Fraktion hat einen sehr angenehmen, an das natürliche Orangenschalenöl erinnernden Geruch. Das so modifizierte Terpentinöl giebt ein festes Bromid, das in Prismen krystallisiert, bei 124—125° schmilzt und sich mit dem Cinentetrabromid als identisch erwies. (Unter Identität versteht Vf. lediglich die Gleichheit bezüglich des chemischen Verhaltens. Wurde Terpentinöl (nach Flawitzky, **79**. 611; **80**. 133) mit alkoholischer Schwefelsäure invertiert, so ging beim Fraktionieren nur ein kleiner Teil unter 170° über, dann folgte eine um 175° siedende, stark cymolhaltige Fraktion; besonders aufgefangen wurde der von 179—190° siedende Anteil. Beim Bromieren lieferten die beiden erstgenannten Fraktionen nur Flüssigkeiten, aus der letzteren entstanden dabei Krystalle, und zwar am reichlichsten aus der zwischen 180—190° siedenden Fraktion. Genauere Angaben über das dabei sich bildende Tetrabromid hat Vf. sich vorbehalten. Wie Versuche ergaben, geht das Terpentinöl mit wässeriger (bezw. alkoholischer) Salpetersäure oder Salzsäure in dieselbe Modifikation über, in welche es sich auch beim Erhitzen verwandelt;

mit Hülfe von alkoholischer Schwefelsäure lassen sich aber jedenfalls noch andere Umwandlungen bewerkstelligen.

Das krystallisierte Terpinhydrat verwandelt sich sehr schnell beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ein bei 180—185° übergehendes Öl, das beim Bromieren kein festes Bromid liefert, so dafs jenes Öl wahrscheinlich kein Terpen, sondern ein flüssiges Hydrat vorstellt (vgl. auch ARMSTRONG und TILDEN, **80.** 725). Aus der bei 49—50° schmelzenden Salzsäure-Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$ läfst sich durch Erhitzen mit Anilin der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ zurückbilden. Der zwischen 180—185° siedende Anteil konnte in das dem Cinentetrabromid identische Bromid übergeführt werden. Terpentinmonochlorhydrat, $C_{10}H_{16}HCl$, ist nicht im stande, unter den oben angegebenen Bedingungen Brom zu addieren.

Fichtennadelöl. Die Fraktion desselben von 159—165° gab beim Bromieren eine flüssige Verbindung; nach dem Erhitzen dieser Fraktion entstanden höher (um 180°) siedende Anteile, die ein bei 124—125° schmelzendes, unzweifelhaft mit dem Cinentetrabromid identisches Bromid gaben. Die bei 175—180° siedende Fraktion des Fichtennadelöls ergab ein mit dem Hesperidentetrabromid identisches (bei 104—105° schmelzendes) Bromid.

Wachholderöl. Das von 155—162° siedende Terpen lieferte kein festes Bromprodukt, die nach dem Erhitzen des Terpens auf 250—270° um 180° siedenden Anteile ergaben ein mit dem Cinentetrabromid identisches Bromid (Schmelzp. 123°).

Eucalyptusöl gab nach dem Erhitzen und Behandeln mit Brom eine mit dem Cinentetrabromid identische Verbindung (Schmelzp. 123°).

Macisöl. Die bei 160° siedende Fraktion verhielt sich so, wie das Terpentinöl. Dasselbe gilt vom *Salbeiöl.*

Pomeranzenschalenöl (Ol. cort. aurant.) besteht ausschliefslich aus dem bei 175—176° siedenden Terpen (Hesperiden). — Auch das Hesperiden läfst sich durch mehrstündiges Erhitzen auf 250—270° invertieren; es verwandelt sich dabei unter gleichzeitiger Bildung von Polyterpenen in ein etwas höher siedendes Produkt, aus dem beim Bromieren das Cinentetrabromid gewonnen wird. Hesperiden bildet, wie Terpentinöl, ein bei 49—50° schmelzendes Dichlorhydrat, welches das oben geschilderte Verhalten beim Erwärmen mit Anilin zeigt.

Citronenöl. Das bei 170° siedende Terpen verhält sich wie Terpentinöl, giebt also erst nach dem Erhitzen das Tetrabromid vom Schmelzpunkt 124—125°. Der bei 175—180° siedende Anteil, das *Citren,* erwies sich mit dem Hesperiden als identisch.

Bergamottöl erscheint in sehr verschiedener Qualität im Handel. Eine bei 175—180° siedende Partie bestand aus Hesperiden; die bei 180—190° siedenden Anteile absorbierten begierig Brom, gaben aber kein festes Bromid. Die nach dem Erhitzen bis 190° übergehende Fraktion lieferte beim Bromieren Cinentetrabromid.

Kümmelöl. Das *Carven* ist mit dem Hesperiden identisch.

Dillöl. Dasselbe enthält Carvol und ein Terpen, das von dem Carven nicht zu unterscheiden ist.

Erigeronöl. Das Terpen (Siedepunkt 175—178°) verhält sich wie Hesperiden.

Kautschuk. Das aus dem Kautschuk erhaltene *Kautschin* ist identisch mit dem Cinen; das *Isopren* geht beim Erwärmen in einen um 180° siedenden Kohlenwasserstoff über (vgl. BOUCHARDAT, **80.** 113; TILDEN, **82.** 658; **84.** 639. 788), welcher mit Brom ein bei 121—122° schmelzendes Tetrabromid giebt. Das *Diisopren* ist also gleichfalls identisch mit dem Cinen.

Campheröl enthält ein mit dem Cinen und Kautschin identisches Terpen.

Es ergiebt sich aus diesen Angaben, dafs eine sehr grofse Anzahl der bisher verschieden bezeichneten und für verschieden gehaltenen Terpene unzweifelhaft identisch sind: 1. die bei 175—176° siedenden Anteile des Pomeranzenöls (Hesperiden), Citronenöls (Citren), Bergamottöls, Kümmelöls (Carven), Dillöls, Erigeronöls, Fichtennadelöls; 2. sind miteinander identisch die zwischen 180—182° siedenden Terpene Cinen, Cajeputen, Kautschin, Diisopren, die entsprechend siedenden Anteile des Campheröls und desjenigen Produktes, welches durch Erhitzen aller bisher daraufhin untersuchten Terpene auf 250—270° entsteht, und Kohlenwasserstoffe, welche man durch Zerlegung des bei 49—50° schmelzenden Terpendichlorhydrates $C_{10}H_{16}2HCl$ — gleichgültig welcher Herkunft — mit Anilin erhält.

Auf Grund seiner Versuche unterscheidet demnach WALLACH:

A. *Hemiterpene* oder *Pentene* C_5H_8.

Hierher gehören Isopren und Valerylen.

B. *Eigentliche Terpene* $C_{10}H_{16}$.

Diese zerfallen: 1. in die *Pinengruppe,* d. h. Terpene, die um 160° sieden, flüssige Bromadditionsprodukte, bei 129° schmelzende Nitrosoderivate geben und sich mit 1 Mol.

HCl zu gesättigten Verbindungen vereinigen. Durch Hitze und den Einfluſs der Säuren werden sie in Glieder der anderen Gruppen verwandelt. Pinene sind zu nennen: Terebenten, Australen u. s. f. — 2. in die *Camphengruppe*. Die hierher gehörigen Terpene sind fest, schmelzen bei 50° und sieden unter 160°. Ihr Verhalten zu Brom ist noch zu untersuchen. — 3. in die *Limonengruppe*. Siedepunkt 175—177°. Das Terpen hat einen charakteristischen Citronengeruch, giebt ein bei 71° schmelzendes Nitrosoderivat, verbindet sich mit Brom zu einem bei 104—105° schmelzenden, rhombisch-hemiëdrisch krystallisierenden Tetrabromid und mit Salzsäure in ätherischer Lösung zu dem bei 50° schmelzenden Dichlorhydrat des Dipentens. Bei hoher Temperatur geht es in Dipenten über. Als Limonen sind zu bezeichnen: das Hesperiden, Citren, Carven u. s. f. (siehe oben). — 4. in die *Dipentengruppe*. Das Terpen siedet bei 180—182°, giebt das bei 125—126° schmelzende, rhombisch krystallisierende Tetrabromid und (ohne dabei in eine andere Modifikation überzugehen) mit 2 Mol. HCl eine bei 49—50° schmelzende Verbindung. Bei hoher Temperatur polymerisiert es sich, ohne vorher in eine andere Modifikation überzugehen. Hierher gehören: Diisopren, Cinen, Cajeputen, Kautschin, Isoterebenten u. a. (s. oben). — (Eine fünfte Gruppe würde der Kohlenwasserstoff bilden, welcher ein bei 60° schmelzendes Tetrabromid liefert, die sechste Gruppe vielleicht das Sylvestren. Vf. sieht von diesen Gruppen noch so lange ab, bis man dieselben ebenso scharf, wie die vorhergehenden, charakterisieren kann.)

C. *Polyterpene* $(C_5H_8)x$.

Diese kommen teils fertig in der Natur vor, teils entstehen sie durch Polymerisation der Hemiterpene und Terpene. Ihre chemische Natur ist noch wenig erforscht. Man kann unterscheiden: 1. *Sesquiterpene* oder *Triterpene*, $C_{15}H_{24}$, Siedepunkt 250—260°: Cedren, Cubeben u. a. — 2. *Diterpene* oder *Tetraterpene*, $C_{20}H_{32}$, Siedepunkt 300°: Colophen. — 3. Polyterpene $(C_{10}H_{16})x$: Kautschuk. (Lieb. Ann. **227**. 277—302. 19. Dezember 1884. Bonn.)

Rud. Fittig und **Hugo Erdmann**, *Synthese des α-Naphtols*. Nach Jayne (**83**. 403) zersetzt sich die Phenylparaconsäure bei der Destillation in Kohlensäure, Phenylisocrotonsäure und wenig Phenylbutyrolakton. Vff. fanden, daſs auſser diesen Zersetzungsprodukten noch ein anderes auftritt, welches sich bei näherer Untersuchung als α-Naphtol herausstellte. Dasselbe bildet sich ganz regelmäſsig bei jeder Destillation der Phenylparaconsäure, aber es tritt bald nur in sehr kleiner, bald in gröſserer Menge auf, und auf die Bildung desselben ist der Grad der Reinheit der Säure und die Art, wie die Destillation ausgeführt wird, von groſsem Einflusse. Ist die Phenylparaconsäure ganz rein und trocken, und destilliert man ziemlich rasch und nicht zu groſse Mengen auf einmal, so bildet sich das α-Naphtol nur spurenweise, wenn dagegen gröſsere Mengen von Phenylparaconsäure langsam destilliert werden, und besonders, wenn die Säure nicht ganz rein oder nicht ganz trocken ist und durch das Zurückfallen von Wassertropfen bei der Destillation diese verzögert und unregelmäſsig gemacht wird, so bilden sich oft ansehnliche Mengen davon bis zu 25 p. c. vom Gewichte der Paraconsäure.

Daſs der Körper in der That α-Naphtol ist, ergab sich aus dem Schmelzpunkte (94°), aus seinem Verhalten zu Essigsäureanhydrid, mit welchem er die bei 43—44° schmelzenden Tafeln des Essigsäurenaphtoläthers lieferte, aus seinem Verhalten zu Brom, mit welchem es sich zu Dibromnaphtol (Schmelzp. 105,5°) (Biedermann, **73**. 675), und zu Eisenchlorid und Chlorkalk verband. Das α-Naphtol ist ein Kondensationsprodukt der zuerst aus der Phenylparaconsäure entstehenden Phenylisocrotonsäure, was durch einen direkten Versuch nachgewiesen werden konnte. (Lieb. Ann. **227**. 242—43. Straſsburg.)

Arthur Michael, *Synthetische Untersuchungen in der Glykosidgruppe*. III. (vgl. **79**. 614; **81**. 726). Das vom Vf. synthetisch dargestellte *Methylarbutin*, welches in seiner zweiten Abhandlung beschrieben wurde, erwies sich identisch mit dem nach der Methode von Schiff aus natürlich vorkommendem Arbutin hergestellten (**82**. 802). Der Schmelzpunkt des synthetisch erhaltenen Präparates, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser, lag bei 174,5—175,5°; das natürliche Methylarbutin schmolz bei derselben Temperatur. Ferner drehten die wässerigen Lösungen des natürlichen und synthetischen Methylarbutins die Polarisationsebene des Lichtes um gleiche Grade nach links. Der Krystallwassergehalt war bei beiden derselbe. Das *Guajacolglykosid*, $C_6H_4{<}^{O-CH_3}_{O-C_6H_{11}O_5}$, erhält man aus Guajacolkalium und einer Lösung von Acetochlorhydrose in absolutem Alkohol, krystallisiert aus Wasser in feinen weiſsen Nadeln, welche Drusen bilden und ist löslich in heiſsem Wasser und Alkohol. Das Glykosid schmilzt bei 156,5—157° und hat einen sehr bitteren Geschmack; es reduziert weder in wässeriger Lösung und beim Kochen Fehling'sche Lösung noch Silbernitrat. Mit verdünnter Kalilauge erhitzt, spaltet es sich in Guajacol und Dextrose; verdünnte Säuren bewirken fast sofort diesen Zerfall. Eisenchlorid bringt in der wässerigen Lösung keine Färbung hervor.

Das *Eugenolglykosid*, $C_6H_4\begin{cases}O-C_6H_{11}O_5\\OCH_3\\C_3H_5\end{cases}$, aus Eugenolkalium und Acetochlorhydrose gewonnen, krystallisiert aus Wasser in weifsen Nadeln, die bei 132° schmelzen, ist in heifsem absoluten Alkohol, in kochendem Äther und kaltem Benzol löslich. Die wässerigen Lösungen reduzieren erst beim langen Kochen FEHLING'sche Lösung, wogegen eine ammoniakalische Silbernitratlösung nicht reduziert wird. Verdünnte Säuren bewirken eine Spaltung in Eugenol und Dextrose. (Amer. Chem. Journ. **6**. 336—40. 17. Novemb. 1884. Tuft's College, Mass.)

O. Hesse, *Über Dicinchonin*. Zur Darstellung desselben eignet sich am besten die Rinde von Cinchona rosulenta, weniger gut die von Cinchona succirubra. Aus Chinoidin läfst es sich nicht darstellen, weil die amorphen Chinabasen, um als Chinoïdin gewissen Ansprüchen zu genügen, geschmolzen werden müssen, wobei sich dunkelgefärbte Substanzen bilden, welche später die Krystallisation des salzsauren Dicinchonins verhindern. Dagegen gelingt dessen Darstellung, wenn auch sehr schwierig, aus der fraglichen Alkaloidmasse, bevor sie geschmolzen wird. Das Alkaloid hat dieselbe prozentische Zusammensetzung wie das Cinchonin; der Vf. nimmt aber für dasselbe das doppelte Molekulargewicht, also die Formel $C_{38}H_{44}N_4O_2$ an. Folgende Salze wurden dargestellt: das salzsaure Salz, das Chloroplatinat, das jodwasserstoffsaure, das sulfocyanwasserstoffsaure und das oxalsaure Dicinchonin. (LIEB. Ann. **227**. 153—61. Ende Jan.)

A. Gautier, *Über die Leukomaïne, von Eiweifskörpern derivierende Alkaloide*. Vor kurzem hat VILLIERS (S. 187) über ein giftiges Alkaloid berichtet, welches er aus Choleraleichen isolierte. Dies veranlafst den Vf. zu der Mitteilung, dafs er sich bereits seit einiger Zeit mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt und dabei zur Auffindung von Alkaloiden gelangt ist, welche er *Leukomaïne* nennt. Diese werden von den höheren Organismen ohne Unterlafs sowohl in normalem, als auch in pathologischem Zustande produziert. Seine Untersuchungen reichen bis 1872 zurück und beginnen also etwa gleichzeitig mit denjenigen von SELMI über die Ptomaïne. Allerdings hatten schon früher verschiedene Autoren, PANUM, BERGMANN und SCHMIEDEBERG, ZÜLZER und SONNENSCHEIN, OSER aus verfaulten oder gärenden Substanzen giftige, stickstoffhaltige, teils krystallisierbare Körper von alkaloidähnlichem Charakter extrahiert, doch bezogen sich diese Untersuchungen immer nur auf einzelne Fälle, und die Natur der entstehenden Körper blieb mehr oder weniger unbekannt. Erst 1873 zeigte der Vf., dafs bei der Fäulnis von Fibrin und Hühnereiweifs konstant eine kleine Menge giftiger Alkaloide entsteht, deren Chloroplatinate wenig löslich sind. Später (1881) sprach der Vf. die Hypothese aus, dafs diese Alkaloide ein allgemeines und notwendiges Produkt des normalen Lebens der Gewebe seien, und dafs das physiologische Leben zahlreicher Zellen des Tierkörpers analog dem Leben der Bakterien sei. Er zeigte, dafs der fünfte Teil unserer Zellen im normalen Zustande nach Art der anäroben Fermente lebt (Journ. d'anat. et de physiol. 1881. 360), kurz, dafs die sogenannten Kadaveralkaloide konstante und notwendige Produkte des normalen Lebens sind. Diese Ansicht wurde bald darauf bestätigt. POUCHET hatte nämlich im Jahre 1880 aus dem normalen Harn ein festes giftiges Alkaloid dargestellt, aber weder analysiert, noch näher beschrieben. Der Vf. zeigte bald danach, dafs es zur Gruppe der Kadaveralkaloide oder Ptomaïne gehörte und alle physiologischen und chemischen Eigenschaften dieser Körper besafs. Später zeigte er, dafs ähnliche Alkaloide im Speichel, im Wutgift und in der Seidensubstanz des Seidenspinners vorkommen. Seit 1884 beschäftigt sich der Vf. mit Versuchen zur Auffindung von alkaloidähnlichen Substanzen, die im Saft des Muskelfleisches enthalten sind, worüber er später noch ausführlicher berichten wird. Mehrere davon finden sich auch in den Fäulnisprodukten, allein sie sind bedeutend häufiger in den Extraktivstoffen der Bouillon und in den Aufgüssen verschiedener Drüsen. Diese Körper sind notwendige und konstante Sekretionsprodukte des normalen Lebens, ebenso wie die Kohlensäure und der Harnstoff. Er glaubt deshalb, sie nicht länger mehr mit dem Namen Ptomaïne bezeichnen zu dürfen, sondern nennt sie als Derivate der Eiweifskörper Leukomaïne (von *λεύκωμα* Eiweifs).

Hierdurch erklärt sich die hohe Bedeutung der Sekretionsorgane: Nieren, Leber und Schweifsdrüsen, welche den Organismus fortwährend von diesen giftigen Substanzen befreien. Die Selbstvergiftung (Autoinfektion) des Tieres und die Krankheit beginnt, sobald jene Substanzen nicht mehr eliminiert werden, sich im Blut anhäufen und den Nervencentren zugeführt werden.

Unter den Alkaloiden, welche bei der Fäulnis der Eiweifskörper entstehen, haben GAUTIER und ETARD (**83**. 617) ein Parvolin und ein Hydrocollidin $C_8H_{13}N$ nachgewiefsen. Das letztere hat NENCKI für identisch mit der von ihm bei der Pankreasverdauung der Eiweifskörper beobachteten Base $C_8H_{11}N$ erklärt. Der Vf. widerspricht dieser Ansicht nicht nur auf Grund seiner (a. a. O.) mitgeteilten Beobachtungen, sondern auch wegen

seines Verhaltens, wodurch es sich als ein Hydroderivat der Pyridinreihe charakterisiert; die Base oxydiert sich an der Luft, reduziert rasch Goldsalze, giebt sehr leicht veränderliche Chloroplatinate und siedet bei 200—210°. Für das vom Nikotin derivierende Hydrocollidin fanden CAHOURS und ETARD den Siedepunkt 205°, das Dihydrocollidin, welches OECHSNER DE KONINCK erhielt, indem er Phosphor und Jodwasserstoff auf β-Collidin (von Cinchonin) einwirken liefs, hat den Siedepunkt ebenfalls 205°, und dieses besitzt gleichfalls stark reduzierende Eigenschaften. (Bull. Paris. **43**. 158—62. 20. Februar. Paris, Soc. Chim.)

J. Kulinsky, *Beiträge zur Kenntnis der ätherischen Öle.* Verfälschungen derselben werden wie folgt ermittelt: *Wasser:* Giebt man in eine Eprouvette fünfzehn bis zwanzig Tropfen des fraglichen Öles und darauf ein erbsengrofses Stück Tannin, so erkennt man an dem Zerfliefsen desselben die Anwesenheit von Wasser. *Alkohol:* Mischt man in einem kalibrierten Mefscylinder 5 ccm des zu untersuchenden Öles mit 20 ccm Wasser, so giebt die Volumzunahme des Wassers und die Volumzunahme des Öles die Anwesenheit des Alkohols an. *Terpentinöl* wird durch Schütteln von 1 Volum des zu untersuchenden Öles mit 2 Vol. 95 prozentigen Alkohols und Stehenlassen ermittelt. Es bilden sich in kurzer Zeit zwei Schichten, von denen die obere alkoholisch, bei Gegenwart von Terpentinöl dieses enthält. Die untere aus dem ätherischen Öle bestehende Schicht hat an Volum abgenommen. *Wallrath und fette Öle:* Dieselben hinterlassen nach dem Verdunsten des ätherischen Öles auf einem weifsen Papiere einen fetten Fleck. *Ätherische Öle minderer Qualität:* Dieselben erhält man durch fraktionierte Destillation. Durch dieselben kann man auch einen eventuellen Zusatz von Alkohol, Terpentinöl, Wallrath erkennen. Man verfährt bei der Fraktionierung wie folgt: Zunächst werden mehrere Tropfen des ätherischen Öles einer freiwilligen Verdunstung auf einem Stückchen Papier überlassen. Von Zeit zu Zeit riecht man daran, um ev. durch den Geruchssinn einen fremden Zusatz zu ermitteln. Ist dies der Fall, so mufs man auf den Siedepunkt des betreffenden Öles sein besonderes Augenmerk richten. Die Temperaturabschnitte sind gut zu beobachten, weil man nur dann gute und sichere Resultate erhalten kann.

Eine Verfälschung von *Bittermandelöl* mit *Mirbanöl* erkennt man durch Zusatz einer alkoholischen Natronlauge. Ersteres ist darin löslich, was beim Mirbanöl nicht der Fall ist.

Die spez. Gewichte und die Siedepunkte der meist verwendeten ätherischen Öle sind die folgenden:

	Spec. Gewicht 15° C.	Siedep. ° C.		Spez. Gewicht 15° C.	Siedep. ° C.
Anisöl	0,980		Patschoulyöl		268°
Bergamottöl	0,880	180°	Orangenschalenöl	0,819—0,900	180
Bittermandelöl	1,043	180	Pfeffermünzöl	0,902—0,930	
Nitrobenzol		213	Rosenöl	0,832	222
Cassiaöl	1,060		Rosmarinöl	0,895—0,910	185
Citronenöl	0,850	185	Sandelholzöl		288
Gaultheriaöl	1,173	224	Sassafrasöl	1,082	
Geranium		216—220	Thymianöl	0,905	
Kümmelöl	0,960	186	Wachholderöl	0,839	
Lavendelöl	0,780—0,980	246	Wermutöl	0,895	
Spicköl		140	Zimmtöl	1,040—1,100	
Muskatnufsöl	0,920—0,948	160	Terpentinöl	0,880	160
Nelkenöl	1.034—1,055	248			

(Deutsch-Amer. Apoth.-Ztg. **5**. 654.)

Oechsner de Koninck, *Beitrag zur Geschichte der Alkaloide.* I. Reaktionen des α-Picolins und γ-Lutidins aus Steinkohlenteer. II. Reaktionen des Pyridins aus Steinkohlenteer verglichen mit denen des gewöhnlichen und synthetischen Piperidins. Wird fortgesetzt. (Bull. Paris, **43**. 172—81. 20. Febr. Paris, Soc. Chim.)

Edmund O. von Lippmann, *Über das Vorkommen von Leucin und Tyrosin in der Rübenmelasse.* Vor einiger Zeit hat Vf. das Vorkommen einer einbasischen Säure $C_6H_7NO_3$ in der Melasse erwähnt, welche er mit der von SCHÜTZENBERGER bei der Zersetzung des Albumins durch Barythydrat erhaltenen Glutaminsäure, sowie vermutlich mit der von HAITINGER durch Erhitzen von Glutaminsäure gewonnenen *Pyroglutaminsäure*, identisch fand. Am Schlusse jener Arbeit heifst es: „Es lag hiernach nahe, zu vermuten, dafs die Glutaminsäure aus den Eiweifsstoffen der Rübe erst während der Fabrikation

infolge der fortgesetzten Einwirkung des Ätzkalkes und der Alkalien entstanden sei; dafs auf diese Weise das Auftreten nicht unerheblicher Mengen Asparaginsäure, Glutaminsäure und anderer stickstoffhaltiger Körper in der Melasse sich am besten erklären lasse, hat mir schon seit langem wahrscheinlich geschienen." Obwohl nämlich schon die Rüben selbst oft sehr beträchtliche Mengen Asparagin und Glutamin enthalten, die bei der Scheidung der Säfte in Ammoniak und die betreffenden Säuren zerfallen, so glaubt Vf. doch, dafs hierin nicht die alleinige Quelle des Auftretens dieser Säuren in der Melasse zu suchen ist, und sieht sich hierin durch den Umstand bestärkt, dafs nicht nur diese beiden Säuren, sondern auch noch andere charakteristische und wohl bekannte Abbauprodukte des Albumins in der Melasse vorkommen, so dafs derartige Stoffe vermutlich den gröfsten Teil der noch nicht näher bekannten stickstoffhaltigen Bestandteile derselben bilden. In der vorliegenden Mitteilung erwähnt Vf. zunächst nur zwei dieser Substanzen, das Leucin und das Tyrosin, deren Isolierung ihm bereits vor längerer Zeit gelungen ist.

Es werden im Anschlufs an diese Mitteilung die Methoden zur Isolierung der beiden Körper beschrieben. (D. Zucker-Ind. 1884. 1435; Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zuck. Ind. **22**. 156—161. Febr.)

A. Heynsius, *Über das Verhalten der Eiweifsstoffe zu Salzen von Alkalien und von alkalischen Erden.* STARKE und unabhängig davon SCHÄFER haben ziemlich gleichzeitig gefunden, dafs nach Ausfällung des Globulins aus dem Blutserum durch Sättigen mit schwefelsaurer Magnesia das in der Flüssigkeit noch restierende Serumalbumin durch weitere Sättigung mit schwefelsaurem Natron niedergeschlagen wird. Vf. hat nun die interessante Beobachtung gemacht, dafs durch Sättigen mit neutralem schwefelsauren Ammoniak sowohl aus Blutserum, wie aus Hühnereiweifs alle Eiweifsstoffe vollständig niedergeschlagen werden. Die Reaktion der Flüssigkeit ist durchaus ohne Einfluſs; sowohl nach Zusatz von etwas Alkali, wie von Säure wird alles Eiweifs ausgefällt. Dasselbe ist der Fall bei den Eiweifsstoffen der Milch. Aber nicht nur die echten Eiweifsstoffe werden dadurch niedergeschlagen, auch Propepton (Hemialbumose) und Pepton werden durch Ammoniumsulfat vollständig und unverändert aus ihren Lösungen ausgeschieden. Ebenso wie Ammoniumsulfat wirkt übrigens das saure schwefelsaure Natron; nach Abfiltrierung des durch letzteren erzeugten Niederschlages fand sich in der Flüssigkeit keine Spur Eiweifs mehr. Nach Entfernung des Salzes aus dem Niederschlage durch Dialyse fällt ein Teil des Eiweifs, das Globulin, aus, das Übrige bleibt in Lösung. Zur Auffindung kleiner Mengen Propepton und Pepton kann das schwefelsaure Ammoniak praktisch vielleicht von Bedeutung sein Für die theoretische Auffassung ergiebt sich aus dem Angeführten der Schluſs, dafs ein Eiweifsstoff nur dann den Globulinen zuzuzählen ist, wenn er aus seiner Lösung in Salzen nicht nur durch Sättigung mit dem Salze niedergeschlagen wird, sondern auch nach Entfernung des letzteren sich als in Wasser unlöslich erweist. (Arch für d. ges. Physiol. **34**. 330; Med. C.-Bl. **23**. 139).

Oscar Löw, *Über Eiweifs und die Oxydation desselben.* Die Resultate dieser Arbeit sind folgende: Es ist undenkbar, dafs die vielen verschiedenen Körper, welche unter verschiedenen Einflüssen aus Eiweifs entstehen können, alle mehr oder weniger vorgebildet in diesem Molekül enthalten seien. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dafs das Eiweifs infolge spezifischer Atomstellungen eine solche Beweglichkeit besitzt, dafs leicht zu Neugruppierungen Veranlassung gegeben wird. Die Frage, was für Atomgruppierungen fertig gebildet im Eiweifs existieren, ist deshalb mittels unserer meisten gewöhnlichen Methoden schwierig zu entscheiden. Der Sauerstoff ist nicht in Form von Keton- oder Aldehydgruppen im gewöhnlichen — passiven — Eiweifs enthalten. Die Diazobenzolsulfosäurereaktion wird nicht nur mit Aldehyden, sondern auch mit vielen anderen Substanzen erhalten. Während bei Zersetzungen des Albumins durch Säuren oder starke Basen der Stickstoff in Form von Amidogruppen und Ammoniak zum Vorschein kommt, ist im Eiweifs, resp. Pepton der Stickstoff höchstens zu ein Drittel in Form von Amidogruppen vorhanden. Trotz des äufserst ungesättigten Charakters des Kohlenstoffkomplexes im Albumin addieren sich auf 1 Molekül (der einfachen LIEBERKÜHN'schen Formel) nur 4 Atome Brom zu einer einigermafsen stabilen Verbindung. Die Vermutung, dafs vielfach mehr als je zwei Kohlenstoffatome im Eiweifs in wechselseitige Bindung treten, erhält daher eine gewisse Berechtigung. Die Ansicht, dafs das Leucin als Radikal im Eiweifs bereits präexistiert, findet im Verhalten des letzteren gegen Überosmiumsäure und gegen Kaliumpermanganat keine Stützpunkte. Die ersten Veränderungen des Albumins bei Oxydation mit Kaliumpermanganat sind, dafs die Fähigkeit, den Schwefel als Schwefelwasserstoff abzuspalten und MILLON's Reaktion zu geben, verschwindet. Bei weiterer, fortschreitender Oxydation verschwindet auch die Fähigkeit, mit Phosphorwolframsäure einen Niederschlag zu geben. Die Endprodukte der Oxydation mit Kaliumpermanganat sind: Benzoesäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Blausäure (resp. Oxamid), Kohlensäure und Ammoniak. Bernsteinsäure war bis jetzt noch bei keiner

Oxydation des Albumins beobachtet worden. Zwischen dem Eiweifs und diesen Endprodukten liegen amorphe und sirupöse stickstoffhaltige Körper von Säurecharakter, welche unter dem Einflusse starker Basen oder Säuren als Hauptprodukt Amidovaleriansäure liefern. (Journ. pr. Chem. **31.** 129—54. März, München, Pflanzenphysiol. Institut.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

E. Hiller, *Über den Alkaloidgehalt verschiedener Lupinenarten und Varietäten.* Der Vf. stellt die Resultate seiner Versuche mit den von Färber (**84.** 40) erhaltenen in folgender Tabelle zusammen:

	E. Hillle			E. Täuber		
	Gesamtalkaloid	Flüssiges Alkaloid	Festes Alkaloid	Gesamtalkaloid	Flüssiges Alkaloid	Festes Alkaloid
	Prozent			Prozent		
1. Lupinus luteus	0,65	0,32	0,330	0,81	0,39	0,42
2. Gelb blühende Lupine	0,55	0,32	0,230	0,70	0,29	0,41
3. Lupinus albus	0,45	0,025	0,425	0,51	0,08	0,43
4. Lupinus termis	0,35	0,032	0,318	0,39	0,03	0,36
5. Dicksamig weifs blühende Lupine	0,27	0,017	0,253	0,27	0,015	0,255
6. Lupinus linifolius	0,24	0,027	0,213	0,32	0,02	0,30
7. Weifssamig blau blühende Lupine	0,23	0,029	0,200	0,37	0,02	0,35
8. Blaue Lupine	0,21	0,024	0,186	0,29	0,05	0,24
9. Lupinus augustifolius	0,21	0,014	0,196	0,25	0,03	0,22
10. Lupinus hirsutus	0,04	—	0,040	0,02	—	0,02

(Landw. Vers.-Stat. **31.** 336—41.)

E. Hiller, *Vergleichende Knochenuntersuchungen am Skelett eines Vogels.* Die Knochen der Gans zeigen einen Gehalt an organischer Substanz von 32—52 p. c., und zwar sind die Wirbelknochen am reichsten daran. Von den Knochen der Gans bezitzt der Humerus den gröfsten Gehalt an anorganischer Substanz und nicht der zweite und dritte Halswirbel, wie Schrodt beim Hunde gefunden hat. Der Femur enthält, der allgemeinen Regel entgegen, weniger als der Humerus. Die Bestandteile der Knochenasche: Kohlensäure, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure und Fluor zeigen, mit Ausnahme der Kohlensäure, in den verschiedenen Knochen nur geringe Schwankungen. Von den in der Asche enthaltenen Salzen schwankt die Menge des Calciumcarbonats am meisten, während die des Magnesiumphosphates ziemlich konstant ist. Aufser dem dreibasischen Calciumphosphat enthält die Asche noch das zweibasische in unbestimmtem Verhältnis zu einander. Die Gesamtmenge dieser beiden Salze ist dagegen ziemlich konstant und im Verhältnis zur Asche steigend oder fallend. Das Verhältnis von Calciumcarbonat zum Calciumphosphat schwankt unabhängig von kompakter und spongiöser Substanz zwischen 1 : 6 und 1 : 8. (L. V. St. **31.** 319—335. Anf. April, Breslau.)

Vieth, *Über die Reaktion der Milchasche auf Pflanzenfarben.* In neuerer Zeit hat sich ein Streit entsponnen, ob die Asche der Milch von alkalischer oder neutraler Beschaffenheit ist. Diese Frage hat eine wesentliche Bedeutung, wenn es sich darum handelt, festzustellen, ob eine verdächtige Milch mit alkalischen Zusätzen versehen ist. Der Vf. giebt nun beiden Parteien Recht, indem er nachweist, dafs die Asche für sich im feuchten Zustande allerdings deutlich alkalisch reagiert auf Lakmuspapier. Das Filtrat der Asche reagiert ebenfalls schwach alkalisch, aber die blaue Farbe verschwindet ganz oder fast ganz nach dem Trocknen. Der unlösliche Rückstand dagegen färbt, auf rotem Lakmuspapier eintrocknend, dasselbe dauernd blau. Daraus ergiebt sich, dafs man, trotzdem die Asche normaler Milch alkalisch reagiert, einen Zusatz von Alkalien doch nachweisen kann, indem man die Milchasche mit wenig Wasser anrührt, abfiltriert und das Filtrat mit einem Streifen empfindlichen roten Lakmuspapieres prüft, welcher nach dem Trocknen nicht blau, sondern höchstens schwach violett gefärbt erscheinen darf. Dem Vf. fällt übrigens auf, dafs die Einwirkung der Asche auf Curcumapapier ganz unberücksichtigt geblieben ist. (Forsch. auf dem Gebiete d. Viehhaltung; Pharm. Centralh. **26.** 159 bis 160.)

Ratimoff, *Wirkungswert der Antiseptica.* Der Vf. hat in dem Laboratorium Pasteur's neue Versuchsreihen mit den antiseptischen Mitteln angestellt. Die Versuche dehnten sich aus auf septische und fäulniserregende Bakterien, sowie auf Mikroben. Es wurde jedesmal diejenige Menge des Mittels bestimmt, welche sicher tötet, und diejenige, welche nicht mehr tötet, ferner diejenige, welche sterilisiert, und diejenige, welche nicht sterilisiert. Die Zahlen schwanken, wie aus den nachstehenden Angaben ersichtlich ist, innerhalb ziemlich weiter Grenzen. RATIMOFF's Versuche bezogen sich auf 17 verschiedene Antiseptica, welche sich in Rücksicht auf ihren Wirkungswert in folgende Reihen ordnen lassen: 1. Quecksilberchlorid, 2. Silbernitrat, 3. Jod. 4. Thymol, 5. Kupfersulfat, 6. Salicylsäure, 7. Zinkchlorür, 8. Carbolsäure, 9. Hydrochinon, 10. Kairin, 11. Resorcin, 12. Chloralhydrat, 13. Borsäure, 14. Alkohol, 15. Ol. gaultheriae, 16. Bittermandelöl, 17. Ol. Eucalypti. Um Fleischbrühe zu sterilisieren, gebraucht man ein Teil Quecksilberchlorid auf 13 300, wenn die Verdünnung auf 1 : 25 000 steigt, findet keine Einwirkung auf die Mikroben mehr statt: fäulniserregende Bakterien werden getötet in einer Lösung von 1 : 800 000; nicht mehr getötet bei 1 : 1 000 000. Sterilisiert wird eine Fleischbrühe, wenn 1 : 800, nicht sterilisiert, wenn 1 in 10 000 Tln. vorhanden sind. Zur Tötung septischer Bakterien sind nötig 1 : 66 700, nicht getötet werden dieselben bei 1 in 100 000. Aus der von RATIMOFF gegebenen Tabelle setzen wir ferner noch die Zahlen für Thymol, Salicylsäure und Carbolsäure hierher.

	Mikroben		Fäulniserregende Bakterien		Septische Bakterien	
	Sterilisiert	Sterilis. nicht	Tötet	Tötet nicht	Tötet	Tötet nicht
Thymol . . .	1 : 2000	1 : 5000	1 : 35000	1 : 50000	—	—
Salicylsäure . .	1 : 400	1 : 500	1 : 1200	1 : 2000	1 : 1000	1 : 2000
Carbolsäure . .	1 : 400	1 : 500	1 : 570	1 : 670	—	—

(Journ. Pharm. Chim. [6.] **9.** 83; Pharm. Ztschr. 1885. 191.)

A. Stutzer, *Wertbestimmung von Pepsinpräparaten.* Die Wirkung des Pepsins beruht bekanntlich darauf, daſs dasselbe in Gegenwart von Salzsäure Eiweiſsstoffe zu lösen vermag, und nahm Vf. eine Wertbestimmung verschiedener trockener Pepsinpräparate in der Weise vor, daſs er dieselben unter gleichen Verhältnissen auf eine gleiche Menge Eiweiſs-N einwirken lieſs, den unlöslich gebliebenen Eiweiſs-N ermittelte und nun ein relatives Wertverhältnis der verschiedenen Präparate erhielt. Zu den Versuchen wurde bei +40° C. getrocknetes und dann fein zerriebenes Hühnereiweiſs verwendet, welches in einer reichlichen Menge aus Schweinemagen frisch bereiteter Pepsinlösung vollständig löslich war und nach mehreren übereinstimmenden Analysen = 12,45 p. c. N enthielt. Das Pepsinpräparat wurde dadurch in Lösung gebracht, daſs jedesmal 5,000 g von dem Präparat in einem Literkolben mit ½ l Wasser übergossen, ½ Stunde lang auf +40° erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Litermarke aufgefüllt und die Flüssigkeit nun filtriert wurde.

2,000 g trockenes Eiweiſs übergoſs Vf. sodann in einem Becherglase mit 100 ccm der Pepsinlösung, fügte 2 ccm einer 10 p. c. HCl enthaltenden Salzsäure hinzu, erwärmte sechs Stunden lang im Wasserbade, indem er die Temperatur genau auf +40° C. hielt und gleichzeitig in ½stündigen Zwischenpausen je 1 ccm der zehnprozentigen Säure zusetzte, bis im ganzen 10 ccm Salzsäure (= 1 g HCl) verbraucht waren. Nun wurde der Inhalt des Becherglases in einen 200 ccm-Kolben gespült, schnell erkalten gelassen, mit Wasser zur Marke aufgefüllt, die Flüssigkeit durch ein Faltenfilter filtriert und 25 ccm in einem Stanniolschälchen[1] unter Zusatz von reinem, ausgeglühtem Sand auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, das Schälchen zerschnitten und nach Zusatz von etwas Oxalsäure in gewöhnlicher Weise durch Glühen mit Natronkalk der N ermittelt. Da die Pepsinpräparate selbst etwas N enthalten, muſste auſserdem in der Pepsinlösung (5 g des Präparates: 1 l) der N-Gehalt ermittelt und von dem durch Pepsin gelösten Eiweiſs-N in

[1] Schälchen aus dickem Stanniol mit flachem Boden verwendet Vf. seit mehreren Jahren statt der teuren, unpraktischen und sehr zerbrechlichen HOFMEISTER'schen Glasschälchen und läſst dieselben in der Metallkapselfabrik von A. FLACH in Wiesbaden in drei Größen herstellen. 10 mm hoch und 40 mm Durchmesser, 10 mm hoch und 60 mm Durchmesser, 20 mm hoch und 60 mm Durchmesser.

Abzug gebracht werden. Nachstehend giebt Vf. die mittleren analytischen Resultate an und bemerkt, dafs die von seinem Assistenten, BECKER, ausgeführten Kontrollanalysen stets gut übereinstimmten.

Nr. des Präparates	a	b	c	d	e	f	g
	100 ccm Pepsinlösung enthält N g	2,0000 g Eiweifs enthalten N g	Nach Einwirkung von Pepsin auf Eiweifs enthalten die 200 ccm Flüssigk. N g	Den unter a angegebenen N-Gehalt v. c abgezog. giebt N g	Von 100 Tln. Eiweifs-N sind durch Pepsin gelöst p. c.	1 g der Präparate lösten N g	Nimmt man an, dafs Eiweifs im reinen trocknen Zustande durchschnittlich 16 p. c. N enthält, so entspricht der unter f angegebene N g
1. M.	0,00915	0,24900	0,06468	0,05553	22,3	0,11106	0,69 Eiweifs
2. S.	0,00705	„	0,14660	0,13955	56,0	0,27910	1,74 „
3. W.	0,00625	„	0,14445	0,13820	55,4	0,27640	1,72 „
4. M.	0,00990	„	0,03857	0,02867	11,5	0,05734	0,35 „
5. F.	0,00710	„	0,13502	0,12792	51,3	0,25584	1,60 „

Sämtliche Präparate waren von den renommiertesten deutschen Fabriken hergestellt und bezogen, ohne den Zweck des Ankaufs anzugeben. Vf. unterläfst es, die Namen der Fabrikanten öffentlich zu nennen. Nr. 1 und 4 stammen von derselben Firma, Nr. 2, 3, 4 und 5 wurden sofort nach Empfang der Proben untersucht, Nr. 1 hatte Vf. ungefähr schon zwei Jahre lang in Besitz.

Vom medizinischen Standpunkte aus dürfte die Forderung zu stellen sein, dafs die Fabrikanten eine Garantie für eine bestimmte Wirkung der Pepsinpräparate übernehmen, und mufs nach des Vf.s Ansicht 1 g des trockenen Präparates mindestens 0,25 g Eiweifs-N (= 1,56 g reines, trockenes Eiweifs, 16 p. c. N enthaltend) unter obigen Verhältnissen lösen können, da anscheinend eine solche Wirksamkeit von den Fabrikanten leicht erreicht werden kann. Ob die Anwendung trockener Pepsinpräparate für den Arzt überhaupt empfehlenswert ist, ist eine Frage, auf die Vf. hier nicht näher eingehen will, jedenfalls dürfte das von der bekannten Firma KEMMERICH & Co. jetzt in vorzüglicher Qualität hergestellte Fleischpepton die Anwendung oft zweifelhaft wirkender Pepsinpräparate in vielen Fällen überflüssig machen. Über die Wirksamkeit der besten im Handel vorkommenden flüssigen Pepsinfabrikate wird Vf. demnächst Versuche ausführen und in einer medizinischen Zeitschrift zur Besprechung bringen. (Rep. 5. 89—91. März [Jan.] Bonn.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Martin Websky, *Über die Vanadinsäure enthaltenden Bleierze aus der Provinz Cordoba in Argentina.* (Math.-naturw. Mitt. d. Berl. Akad. 1885. 37—38.)

Alexander M. Weinberg, *Kaolinlager der südwestlichen Provinzen Rufslands in geologischer und chemischer Beziehung.* Im Gouvernement Wolynien, dessen grofser Mineralreichtum bis jetzt weder genau erforscht, noch entsprechend ausgebeutet wurde, begegnet man beim Dorf Sudilkowo (Bahnstation Szepietowka der Brest-Kiewer Eisenbahnlinie) den ersten Zeichen des Vorkommens eines Kaolinthones, welche man ununterbrochen gegen Nordost durch Korec, Gorodnice bis Olewsk, gegen Südwest durch Zaslaw bis Alt-Konstantinow verfolgen kann. Entlang der Bahnlinie erstreckt sich obiges Gebilde bis Station Polonna, von da gegen Nordost zwischen Czudnow, der Umgegend von Zytomierz, entlang der Strafse Zytomierz-Iskorosc bis zur Stadt Owrucz.

Auf obiger Fläche, welche eine Länge von etwa 150 km und eine Breite von etwa 80 km hat, wurde bisher auf Hunderten von Stellen Kaolinthon vorgefunden. Sämtliche Bauernhütten sind dort mit Kaolinthon weifs angestrichen, dessen Gehalt an Glimmer die Wände an der Sonne funkelnd macht. Die Gesteinsarten, welche man am häufigsten auf diesem Gebiete antrifft, gehören den Azoischen Formationen an und bestehen aus Quarziten (manchmal mit eingesprengten Graphitadern), Gneisen, am häufigsten aber aus viel Feldspat haltigen Graniten, welche an manchen Stellen in reinen Feldspat übergehen. Kaolinthon, soweit erforscht, wird in unbedeutender Tiefe angetroffen, zumeist unmittelbar unter einer Schicht Ackererde. Die durchschnittliche Mächtigkeit des Lagers ist von 8—10 m, stellenweise jedoch bedeutend mehr; wieviel, ist bis jetzt unbekannt, da tiefere Bohrungen nicht vorgenommen wurden, so dafs man noch im Unklaren ist, ob eine Anzahl

kleiner Becken vorhanden sind, oder, was bedeutend wahrscheinlicher ist, ein gewaltiges Becken auf der ganzen Fläche sich zeigen wird. Das Vorkommen des Kaolins in obiger Gegend ist, gestützt auf geologische Untersuchungen von Ossowski und Lubienski leicht erklärlich, wenn man die Gegend als den Gipfel der mächtigen Ekaterinischen Granitkette betrachtet, welche hier aus einer an Feldspat reichen Abart gebildet, durch atmosphärische Einflüsse der Verwitterung unterlag.

Auf obigem Gebiete werden hauptsächlich zwei Sorten Kaolin vorgefunden: Eine weifse von bröckelig-pulveriger Beschaffenheit, zwischen den Fingern zerreiblich, sich fett, talgartig anfühlend, gemengt mit groben grauweifsen Quarzkörnern und feinem halb verwittertem Glimmer. Der Gehalt an reiner Thonsubstanz erreicht, wie unten folgende Analysen beweisen, 45 p. c. der Gesamtmasse. Die Schlämmprodukte brennen sich rein weifs, besitzen eine genügende Bildsamkeit und enthalten kaum merkliche Spuren Eisen. Die zweite Sorte kommt in halbfester Form vor, ist von perlengrauer Farbe mit einem Stiche ins Olivengrüne, enthält nur 33 p. c. Thonsubstanz; die Schlämmprodukte brennen sich gelblich und enthalten 1,8 p. c. Eisenoxyd. Die rein weifsen Kaoline sind ihrem ganzen Gefüge nach als auf ihrer ursprünglichen Lagersätte ruhendes Gebilde anzusehen, dagegen die grauen, welche an manchen Stellen die Oberschicht der weifsen bilden, als aufgeschwemmt zu betrachten sind.

Es folgen hier die Endzahlen der Gesamt-, rationellen und Schlämmanalysen von vier Mustern obiger Kaoline; zwei derselben, eine weifse und eine graue Probe, wurden an der westlichen Grenzlinie des Kaolinlagers beim Dorf Sudilkowo entnommen; die zwei anderen, ebenfalls ein weifser und ein grauer Kaolin in einer Entfernung von etwa 50 km nach Osten zwischen den Dörfern Dombrowka und Smoldyrewo, wo die Thonschicht die gröfste Mächtigkeit zu besitzen scheint:

Gesamtanalyse	Sudilkowo weifs	Sudilkowo grau	Dombrowka weifs	Dombrowka grau
Kieselsäure	62,51	68,41	67,65	68,71
Thonerde	26,30	18,34	23,53	18,00
Eisenoxyd	Spuren	1,82	Spuren	1,84
Calciumoxyd	0,72	0,60	0,65	0,83
Magnesiumoxyd	0,13	0,42	Spuren	0,14
Kali und Natron	0,79	2,01	0,32	4,07
Glühverlust	9,49	8,32	7,70	6,32
	99,94	99,92	99,85	99,91.

Rationelle Analyse	Sudilkowo weifs	Sudilkowo grau	Dombrowka weifs	Dombrowka grau
	Aufschliefsbar durch Schwefelsäure.			
Kieselsäure	18,00	15,97	23,80	15,90
Thonerde	25,59	15,74	21,70	15,10
Eisenoxyd	Spuren	1,82	Spuren	1,87
	Unaufschliefsbar durch Schwefelsäure.			
Kieselsäure	44,51	52,44	43,85	52,81
Thonerde	0,71	2,60	1,83	2,90
Kalk u. Magnesia	0,85	1,02	0,65	0,97
Alkalien	0,79	2,01	0,32	4,07
Glühverlust	9,49	8,32	7,70	6,32
Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung:				
Quarz	41,59	43,17	37,43	43,67
Feldspat, resp. Glimmer	5,25	14,90	9,22	17,08
Glühverlust	9,49	8,32	7,70	6,32
Thonsubstanz (als Rest)	43,67	33,61	45,65	32,93
Schlämmanalyse, Grobsand u. Quarzkörner	39,40	34,48	34,40	45,35
Staubsand u. Glimmer	6,66	21,47	13,18	15,26
Glühverlust	9,49	8,22	7,70	6,32
Thonsubstanz (als Rest)	44,45	35,83	44,72	33,07.

Der Vergleich obiger Zahlen, obwohl, wie bemerkt, die Proben in einer Entfernung von 50 km voneinander entnommen sind, bekräftigt die Annahme, dafs obiges Thonlager

ein ununterbrochenes ist und sämtliche Proben einen gemeinschaftlichen Ursprung haben, folglich einem Thonbecken gehören.

Dafs obige Thone in der keramischen Industrie sehr gut verwendbar sind, beweisen nicht nur die in des Vf.s Laboratorium gemachten Brennproben, sondern auch der Bestand einer erst vor etwa 50 Jahren eingegangenen, seinerzeit in Blüte und vollkommener Entwicklung stehenden Porzellanfabrik in Korec, deren kunstvolle Erzeugnisse sich auch im Auslande eines wohlverdienten Ruhmes erfreuten. Die gegenwärtige Ausbeutung beschränkt sich auf zwei kleine Fabriken Baranowka und Kamienny-Brod, welche in Ganz- und Halbporzellan gefertigte Hausgeschirre erzeugen. Die einzeln wohnenden Bauerntöpfer arbeiten plumpe Töpferware mit einfacher Glasur. Auch bestehen einige kleine Ziegeleien mit Feldöfen, welche dieses wertvolle Material zu schlechten feuerfesten Ziegeln verarbeiten. Es ist zu bedauern, dafs diese Gegend, welche alle Vorzüge besitzt, um ein Mittelpunkt der blühendsten keramischen Industrie zu werden, wo aufser dem oben beschriebenen Kaolinlager auch reiner Feldspat (bei Gorodnice) und weifser Quarzit in Menge vorgefunden wurden, wo noch unverwüstete Wälder grofse Vorräte an Brennmaterial und viele Flüsse und Bäche genügende verfügbare Wasserkraft bieten, leider die denkbar schlechtesten Verkehrswege besitzt, was jeder industriellen Entwicklung hemmend entgegenwirken mufs. (Pol. Journ. **255**. 480—83.).

7. Analytische Chemie.

R. v. Jaksch, *Über Harnuntersuchung*. 1. Nachweis des Eiweifs. 2. Nachweis des Zuckers. 3. Nachweis von Aceton und Acetessigsäure. (Mitt. des Wien. mediz. Kolleg. X; Pharm. Centralh. **26**. 132—34 und 144—45.)

Carl Kruis, *Über das Reduktionsvermögen einiger Zuckerarten gegen Fehling'sche Lösung und über eine Methode der quantitativen Bestimmung derselben*. Vf. hat das REISCHAUER'sche Zuckerbestimmungsverfahren in folgender Weise modifiziert: In sechs in einem gewöhnlichen einfachen Ständer nebeneinander gestellte Eprouvetten von ca. 2 cm innerer Weite, welche durch mit einem Diamanten eingeritzte Zahlen bezeichnet sind, wird der Reihe nach eine, je nach dem mutmafslichen Zuckergehalte um 1 ccm oder 0,5 ccm oder mehr oder weniger differierende Menge frisch bereiteter FEHLING'scher Lösung abgemessen und hierauf in jede Eprouvette noch 5 ccm der fraglichen Zuckerlösung gethan. Das Abmessen geschieht derart, dafs man die Spitze der senkrecht gestellten Pipette, welche weiter unten beschrieben ist, an die innere Wand der etwas geneigten Eprouvette anlehnt und nun durch ein sehr schwaches Lüften des die Pipette schliefsenden Zeigefingers den Inhalt der Pipette derart langsam und gleichmäfsig ausfliefsen läfst, dafs eine Entleerung der vollen Pipette ca. 25—30 Sekunden in Anspruch nimmt. Man erkennt, ob die Flüssigkeit aus der Pipette richtig abgelassen ist, daran, dafs der Tropfen, welcher in derselben nach dem Abmessen und vollkommenen Abschlufs mit dem Finger von der Spitze bis zur untersten Marke erfüllt, sich auch nach mehreren Minuten nicht vergröfsert. Bei derartigem Vorgang sind die einzelnen Abmessungen desselben Volum höchstens um 0,002 ccm verschieden.

Die Pipetten sind derart angefertigt, dafs ihr unterer ausgebauchter Teil 1—5 ccm faſst, und deren röhrenförmiger Teil $^1/_{100}$ ccm geteilte Kubikzentimeter trägt. Die einzelnen $^1/_{100}$-Teilstriche sind so weit auseinander, dafs man noch bequem ein halbes Hundertstel abmessen kann. Zur Ausführung der Zuckerbestimmung sind im allgemeinen fünf solcher Pipetten notwendig. Der niedrigste Teilstrich des röhrenförmigen Aufsatzes ist mit 0 bezeichnet, den obersten Teilstrich des Röhrchens zeigt die Ziffer 1,0 an, während auf dem ausgebauchten Teil die Zahl der Kubikzentimeter eingeätzt ist, welche dieser Teil faſst. Mit Hilfe dieser Pipetten kann man jede beliebige Menge der FEHLING'schen Lösung, welche zwischen 0—6 ccm liegt, bis auf 0,01 ccm ev. 0,005 ccm genau abmessen.

Die Gefäfse mit der FEHLING'schen Lösung und der Zuckerlösung müssen die gleiche, und zwar die Zimmertemperatur haben. Hat man beide Lösungen in die Eprouvetten abgemessen, so wird die Flüssigkeit durch Schütteln gemischt, die Gläschen rasch nacheinander in ein kochendes Wasserbad eingesenkt und darin die für die betreffende Zuckerart bestimmte Zeit gelassen (bei Dextrosebestimmungen 20 Minuten). Nach dieser Zeit werden die Eprouvetten rasch nacheinander aus dem Wasserbade entfernt, wobei ein Schütteln zu vermeiden ist, und in den Ständer gestellt. In denselben wird vorher ein Blatt weifsen Papiers gelegt. Fast sämtliches Kupferoxydul erscheint nach diesem Vorgang am Boden oder höchstens noch auf der einen Seite der Eprouvetten abgelagert. Sieht man durch die Flüssigkeiten gegen die weifse Papierfläche hindurch, so kann man leicht entscheiden, welche der Eprouvetten der Reihe nach die letzte ist, in welcher die Flüssigkeit keine bläuliche Färbung mehr zeigt. Der Farbenunterschied zwischen der letzten ent-

färbten und der nächsten schon bläulichen Eprouvette ist dann ungefähr so intensiv, wie man ihn beim VENTZKE-SOLEIL-SCHEIBLER'schen Polarisationsapparat für 0,1° der Skala zu beobachten pflegt.

Ist der Konzentrationsgrad der zu prüfenden Zuckerlösung gänzlich unbekannt, und hat man infolgedessen das erste Mal die eingemessene Menge der FEHLING'schen Lösung in den einzelnen Eprouvetten der Reihe nach um ein gröfseres Volum, also z. B. um 1 ccm verschieden gewählt, so wird die Bestimmung wiederholt, wobei man die in der letzten entfärbten Eprouvette gewesene Menge FEHLING'scher Lösung, welche in der am schwächsten blau gefärbten Eprouvette gewesen, in die letzte einfliefsen läfst; die Differenz zwischen beiden wird in die dazwischen liegenden vier Eprouvetten gleichmäfsig verteilt. Das dritte Mal wird gerade so verfahren und dann ev. noch eine vierte Bestimmung ausgeführt, bis die Unterschiede zwischen den einzelnen Eprouvetten dem gewünschten Genauigkeitsgrad der Bestimmung entsprechen.

Man hätte z. B. bei der ersten Bestimmung in die verwendeten sechs Eprouvetten der Reihe nach folgende Mengen FEHLING'scher Lösung abzumessen: 1 ccm, 2 ccm, 3 ccm, 4 ccm, 5 ccm, 6 ccm, und es wäre nach der Einwirkung in der Wärme die Eprouvette Nr. 3 (3 ccm) noch vollkommen entfärbt, die Nr. 4 (4 ccm) blau gewesen. In diesem

Tabelle[1] *zur Dextrosebestimmung mit Hilfe der Fehling'schen Lösung nach obiger Methode:*

FEHLING'sche Lösung	In 5 ccm der Dextroselösung sind Dextrose in	FEHLING'sche Lösung	In 5 ccm der Dextroselösung sind Dextrose in	FEHLING'sche Lösung	In 5 ccm der Dextroselösung sind Dextrose in
	g		g		g
6,00	0,0289	4,30	0,0209	2,60	0,0131
5,95	0,0287	4,25	0,0207	2,55	0,0128
5,90	0,0285	4,20	0,0205	2,50	0,0126
5,85	0,0282	4,15	0,0202	2,45	0,0124
5,80	0,0280	4,10	0,0200	2,40	0,0121
5,75	0,0277	4,05	0,0198	2,35	0,0119
5,70	0,0275	4,00	0,0195	2,30	0,0117
5,65	0,0273	3,95	0,0193	2,25	0,0115
5,60	0,0270	3,90	0,0191	2,20	0,0112
5,55	0,0268	3,85	0,0188	2,15	0,0110
5,50	0,0266	3,80	0,0186	2,10	0,0108
5,45	0,0263	3,75	0,0184	2,05	0,0105
5,40	0,0261	3,70	0,0181	2,00	0,0103
5,35	0,0259	3,65	0,0179	1,95	0,0101
5,30	0,0256	3,60	0,0177	1,90	0,0099
5,25	0,0254	3,55	0,0175	1,85	0,0097
5,20	0,0251	3,50	0,0173	1,80	0,0094
5,15	0,0249	3,45	0,0170	1,75	0,0092
5,10	0,0247	3,40	0,0167	1,70	0,0089
5,05	0,0245	3,35	0,0165	1,65	0,0087
5,00	0,0242	3,30	0,0163	1,60	0,0085
4,95	0,0240	3,25	0,0161	1,55	0,0083
4,90	0,0237	3,20	0,0158	1,50	0,0080
4,85	0,0235	3,15	0,0156	1,45	0,0078
4,80	0,0233	3,10	0,0154	1,40	0,0075
4,75	0,0230	3,05	0,0151	1,35	0,0073
4,70	0,0228	3,00	0,0149	1,30	0,0071
4,65	0,0226	2,95	0,0147	1,25	0,0069
4,60	0,0223	2,90	0,0144	1,20	0,0066
4,55	0,0221	2,85	0,0142	1,15	0,0064
4,50	0,0219	2,80	0,0140	1,10	0,0062
4,45	0,0216	2,75	0,0138	1,05	0,0059
4,40	0,0214	2,70	0,0135	1,00	0,0057
4,35	0,0212	2,65	0,0133		

[1] In der Originalabhandlung sind die Zahlen für g Dextrose bis auf die 7. Dezimalstelle angegeben.

Falle würden zur zweiten Bestimmung folgende Mengen FEHLING'scher Lösung abzumessen sein: 3,0, 3,2, 3,4, 3,6, 3,8, 4,0 ccm. Würde nun nach dem Herausheben aus dem Wasserbade die Eprouvette Nr. 4 entfärbt, die Nr. 5 bläulich sein, so würde eine dritte Bestimmung mit folgenden Mengen auszuführen sein: 3,60, 3,64, 3,68, 3,72, 3,76 und 3,80 ccm, und wäre nun Eprouvette Nr. 2 entfärbt, Nr. 3 bläulich, so könnte man für die letzte entscheidende Bestimmung folgende Einteilung treffen: 3,63, 3,64, 3,65, 3,66, 3,67, 3,68 ccm. Wäre beispielsweise nun die dritte Eprouvette entfärbt, so würde man schliefslich in der zugehörigen Tabelle die der 3,65 ccm FEHLING'scher Lösung entsprechende Zuckermenge direkt ablesen. In den meisten Fällen wird man nur zweimal die Bestimmung auszuführen haben, wobei das erste Mal die Differenz zwischen den einzelnen Eprouvetten 0,1 ccm, das zweite Mal 0,02 ccm betragen wird. Ist ein grofser Überschufs der Zuckerlösung verwendet worden, so macht sich derselbe in der betreffenden Eprouvette dadurch bemerkbar, dafs der Inhalt derselben nach der Reaktion stark getrübt und gelbbraun gefärbt erscheint, und man wird bei der ersten orientierenden Bestimmung durch diese Erscheinung häufig belehrt, wie die Einteilung bei der nächstfolgenden Wiederholung zu treffen ist.

Die zu den Versuchen verwendete FEHLING'sche Lösung enthielt in 1 l 34,639 g Kupfervitriol, der nach SOXHLET's Angaben vorbereitet worden ist. Die zweite Lösung enthielt 175 g Seignettesalz und 125 g Stangenkali, die in 480 ccm Wasser gelöst wurden, worauf die Lösung auf die Normaltemperatur abgekühlt und dann erst auf 500 ccm ergänzt worden war.

Für Dextrosebestimmungen wendet man genau je 5 ccm der Dextroselösung an. (Listy Chem. 1884/85. 4. 5. 6; Ztschr. f. d. ges. Brauwesen **8**. 84—90. 108—14; Labor. der Versuchsst. für Spiritusind. Prag.)

H. Hager, *Reaktion zur Unterscheidung der Chloride, Bromide und Jodide des Natriums und Kaliums; Prüfung des Natriumchlorids auf Verunreinigung mit Bromid und Jodid, sowie der Bromide des Natriums und Kaliums auf Verunreinigung mit Jodid.* Diese Reaktion beruht zum Teil auf dem verschiedenen Verhalten des Kaliumpermanganats zu den Alkalihaloïdsalzen, zum Teil auf dem Verhalten desselben zur Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure. Wird eine erbsengrofse Menge des Haloïdsalzes mit etwa 3 bis 4 ccm verdünnter Schwefelsäure übergossen und bis zur Lösung agitiert, dann mit etwa 1 ccm der Kaliumpermanganatlösung versetzt, so findet bei den Chloriden im Verlaufe von fünfzehn bis zwanzig Minuten keine Reaktion statt, dagegen färbt sich die Flüssigkeit bei den Bromiden sofort hellgelb, bei den Jodiden kräftig gelb oder goldgelb. Beim reinen Natriumchlorid schwindet im vorliegenden Falle die Permanganatfarbe, und die Flüssigkeit ist nach etwa einer Stunde farblos.

Enthält das Natriumchlorid nur Spuren Bromid oder Jodid, so tritt nach dem Lösen in verdünnter Schwefelsäure und nach Zusatz der Permanganatlösung in geringer Menge sofort gelbe Färbung ein. Das Natriumchlorid kann also auf Verunreinigung mit Bromid oder Jodid in dieser Weise leicht geprüft werden. Diese Reaktion ersetzt sicherer und besser die vom Vf. unter Natriumchlorid im Kommentar (**2**. 342 sub 5) angegebene Reaktion mit Cuprisulfat.

Im Kaliumbromid oder Natriumbromid kann mit dieser Reaktion auch eine Verunreinigung mit starken Spuren Jodid erkannt werden, denn bei Gegenwart desselben tritt immer eine stark gelbe, aber keine blafsgelbe Färbung ein. Die Prüfung des Kalium- und Natriumbromids auf eine Verunreinigung mit Jodid läfst sich noch besser kürzen, und zwar mit weit sicherem Resultate, wenn man eine erbsengrofse Menge des Bromids in 2 bis 3 ccm destilliertem Wasser löst und diese Lösung mit Kaliumpermanganat tingiert. Reines Bromid bewahrt die violette Färbung und bleibt klar, ist aber Jodid auch nur in Spuren gegenwärtig, so geht das Violett der Flüssigkeit im Verlaufe von höchstens einer halben Minute in Gelb oder Braun über. Sind starke Spuren Jodid vertreten, so wird die klare Flüssigkeit sofort gelb und zugleich trübe und scheidet kleine braune Flocken aus. Diese Reaktion ist derjenigen von der Pharmacopoea Germanica angegebenen gegenüber nicht nur eine kürzere und bündige, auch nimmt sie weniger Reaktionsmaterial in Anspruch. Kaliumpermanganat verhält sich also gegen Chlorid und Bromid des Kaliums und Natriums in wässeriger Lösung indifferent, nicht aber gegen Jodid, indem sich jodsaures Salz bildet und bei Gegenwart gröfserer Mengen Jodid sogar Jod abgeschieden wird.

Dafs sich eine konzentrierte Bromidlösung des Kaliums oder Natriums in Wasser gegen Kaliumpermanganat nicht indifferent verhalte, wie DONALD bereits nachgewiesen hat, ist dahin aufzufassen, dafs die violette Färbung erst im Verlaufe von acht bis zehn Minuten gestört wird. Enthält das Bromid Jodid, so tritt die Gelbfärbung auch in der konzentrierten Lösung schon im Verlaufe einer halben Minute ein.

Das Verhalten der Jodide gegen Kaliumpermanganat ist sowohl von LINDNER, als

auch von DONALD vor mehreren Jahren geprüft worden, die bezüglichen Mitteilungen sind aber wohl der Vergessenheit anheimgefallen, denn im anderen Falle hätte man in der Ph. Germ. der Prüfung des Kaliumbromids und Natriumbromids auf einen Jodidgehalt mittels der Kaliumpermanganatlösung sicher den Vorzug gegeben. (Pharm. Centralh. **26**. 141—142).

W. Herzberg, *Über Papierprüfung.* Die bis jetzt bekannten Prüfungsmethoden des Papiers lassen sich in zwei Gruppen scheiden, in mechanische und chemisch-physikalische. Handelt es sich darum, ein umfassendes Urteil über die Eigenschaften einer Papiersorte zu erlangen, so kann man keiner der beiden Gruppen einen gröfseren Wert der anderen gegenüber beilegen, da sie so innig ineinander greifen, dafs man sich mit den Resultaten der einen Reihe von Untersuchungen unter Ausschlufs der anderen nicht wird zufrieden geben können, vorausgesetzt, dafs es sich nicht um die Verwendung eines Papieres zu einem ganz bestimmten Zwecke handelt. So würde es z. B. zur Ermittelung der Filtrierfähigkeit eines Papieres nicht nötig sein, Festigkeitsbestimmungen damit vorzunehmen, oder die Art seiner Fasern zu bestimmen.

Andererseits kommen Fälle vor, wo ein Papier grofse absolute Festigkeit besitzt, obwohl es Holzschliff enthält und einen hohen Aschengehalt aufweist, und andere, wo es aus dem vorzüglichsten Material hergestellt ist, geringen Aschengehalt hat und dennoch bei den Festigkeitsmessungen schlechte Resultate liefert, z. B. wenn der Stoff totgemahlen oder zu stark gebleicht ist. Beide Arten von Papieren würden also, wollte man sie nur den für sie günstigen Untersuchungsmethoden unterwerfen, im ersterwähnten Falle den mechanischen, im letzteren den chemisch-physikalischen, gute Ergebnisse aufweisen, während sie dennoch nichts weniger wie gut sind.

Es hat sich bei der Untersuchung als zweckmäfsig erwiefsen, die mechanischen Prüfungen den physikalisch-chemischen vorausgehen zu lassen.

Die einfachste mechanische Untersuchung, weil keinerlei Apparate hierzu erforderlich sind, und doch zu gleicher Zeit eine der besten, weil sie sofort ein Gesamturteil über das in Frage stehende Papier gestattet, ist die auf *Widerstandsfähigkeit gegen das Zerknittern.* Man faſst zu diesem Zwecke etwa einen halben Bogen des Papieres mit beiden Händen an den beiden Längsseiten an und macht mit denselben ungefähr die beiden Operationen durch, wie sie beim Waschen von Leinenzeug ausgeführt werden; in der Praxis hat man dieses Verfahren deshalb auch sehr treffend: „das Waschen des Papieres" genannt. Ist ein Papier aus wirklich gutem Rohstoff, z. B. aus Hanf oder Leinen, ohne Zusatz von Surrogaten und Füllstoffen hergestellt, und sind die guten Fasern nicht durch fehlerhafte Fabrikation angegriffen, so widersteht das Papier dem Zerknittern lange und weist erst nach sehr langem Reiben Bruchstellen und Löcher auf; es giebt Dokumentenpapiere aus Hanf von solcher Güte, dafs bei der Ausführung der Zerknitterungsversuche eher die Arme des Prüfenden erlahmen, als sich auch nur ein einziger Rifs im Papier zeigte. Es nimmt schliefslich lederartiges Aussehen an und macht mehr den Eindruck von tierischem Pergament, als von Papier. Wenn jedoch dem Papiere Surrogate oder Füllstoffe beigegeben sind, oder der Stoff totgemahlen oder zu stark gebleicht ist, so zeigt sich dies sofort bei dem beschriebenen Versuche, indem schon nach kürzester Zeit Löcher und Risse entstehen, die zuweilen über die ganze Fläche fortgehen.

Dieser Versuch verschafft uns einen allgemeinen Begriff von der Festigkeit des zu prüfenden Materials; aber man besitzt aufserdem Instrumente, die dieselbe zu messen und in Zahlen auszudrücken gestatten, so dafs eine vergleichende Beurteilung verschiedener Papiere möglich ist. Die Festigkeit des Maschinenpapieres ist bekanntlich nach verschiedenen Richtungen ungleich, am gröfsten in der Richtung des Maschinenlaufes, am kleinsten in der hierzu senkrechten, d. h. quer über die Maschine. Man wird daher die Probestreifen, welche zur Bestimmung der Festigkeit dienen sollen, parallel zu diesen beiden Richtungen entnehmen müssen. In gewöhnlichen Fällen bietet dies keine Schwierigkeit, weil meist ganze Bogen zur Prüfung gelangen und dieselben so geschnitten sind, dafs eine Kante der Maschinenrichtung parallel geht, man also nur die Streifen parallel zu zwei anstofsenden Kanten des Papieres zu nehmen braucht. Es kann aber sehr wohl der Fall eintreten, dafs verstümmelte, ihrer Kanten beraubte oder rundgeschnittene Papiere zur Untersuchung gelangen, in welchen Fällen man, um zuverlässige Ergebnisse zu erzielen, die Maschinenrichtung vor dem Schneiden bestimmen mufs. Man erfährt dieselbe dadurch, dafs man aus dem zu untersuchenden Papiere ein kreisförmiges Stück herausschneidet, dasselbe etwa eine Viertelminute lang auf dem Wasser schwimmen läfst, es dann mit einer Pinzette wieder herausnimmt und mit der nassen Seite auf die innere Handfläche legt. Man wird dann bemerken, wenn man durch geeignete Bewegung der Handfläche dafür sorgt, dafs das Papier infolge der Nässe nicht zu sehr an derselben haftet, dafs sich das Blatt so krümmt, dafs nur ein Durchmesser der Kreisfläche seine Lage unverändert beibehält, während sich das Papier nach allen Richtungen mehr oder weniger

krümmt; um so mehr, je mehr sich die Richtung derjenigen nähert, welche zu der unveränderlichen senkrecht steht. Diese liegt in der Maschinenrichtung. Die Erklärung dieser Thatsache ist wohl in der verschiedenartigen Drehung der beiden in Frage stehenden Richtungen zu suchen. Die Fasern der unteren Seite des Papieres saugen beim Liegen auf Wasser begierig Feuchtigkeit auf und quellen sehr stark; die ganze unten benetzte Fläche wird also das Bestreben haben, sich zu dehnen und das Papier nach der trockenen Seite hin zu krümmen. Da aber das Papier in der Maschinenrichtung infolge des gewaltsamen Ziehens durch die Maschine schon sehr gedehnt ist, während dies bei der Querrichtung nicht der Fall ist, so zeigt sich die Wirkung der endosmotischen Kraft beim Befeuchten derart, dafs die noch wenig oder gar nicht gedehnte Querrichtung von beiden Seiten emporgehoben wird. Das Schneiden der Probestreifen parallel zu den auf diese Weise festgestellten beiden Richtungen kann natürlich auf verschiedene Weise ausgeführt werden. Es sind dazu Schneidemaschinen konstruiert, mit Hilfe deren man sehr leicht seinen Zweck erreicht; sind solche nicht vorhanden, so schneidet man das auf einem Reifsbrett befestigte Papier mit Hilfe der Schiene von gewünschter Breite und Länge. Die Breite der Streifen ist ohne Einfluſs auf das Resultat; da aber ein zu breiter Streifen Schwierigkeiten beim Einspannen bereiten würde, so hat man allgemein eine Breite von 15 mm für die Versuche aufgenommen. Von gröſserer Bedeutung ist aber die Länge des Probestreifens, zwar nicht für die Festigkeit, aber für die in Prozenten ausgedrückte Dehnung. Eine umfassende Untersuchung mit sechs verschiedenen Papiersorten in je sechs verschiedenen Breiten hat ergeben, dafs die prozentuale Dehnung des Streifens bei einer Länge von 18 cm und mehr unverändert ist, während sie von 18 cm ab bei abnehmender Länge wächst. Aus diesem Grunde wird für alle Untersuchungen eine Länge von 18 cm zu grunde gelegt.

Der älteste Apparat, der zum Zerreifsen des Papieres angewendet wurde und in der Praxis auch wohl heute noch vielfach in Gebrauch ist, ist das HORACK'sche *Dasymeter* (siehe HOYER, *das Papier*), das aber wegen der vielen Fehlerquellen, welche in ihm stecken, zu genaueren, wissenschaftlichen Arbeiten nicht angewendet werden kann. Der beste, bis jetzt bekannte Apparat für diesen Zweck ist der selbst registrierende Zerreifsapparat von HARTIG-REUSCH (cfr. HOYER, l. c.).

Die Dicke des Papiers kann mit Hilfe irgend eines bekannten Dickemesser bestimmt werden. In der Kgl. Papierprüfungsanstalt ist ein solcher von BREITHAUPT vorhanden, der es gestattet, die Dicke auf ein $^1/_{350}$ mm genau zu messen. Das Mittel aus zehn Messungen genügt für die Bestimmung.

Die wichtigste der chemisch-physikalischen Prüfungsmethode ist die *mikroskopische Untersuchung*. Dieselbe hat den Zweck, die Fasern zu bestimmen, aus denen das Papier hergestellt ist. Die dazu nötige Zerkleinerung führt man derart aus, dafs man das Papier in einem Kolben mit Wasser kocht, wobei sich gutes Papier wenig verändert, schlechtes aber auseinanderfährt und sich fein verteilt. Wenn man auf diese Weise oder mit Hilfe einer Pinzette das Papier zerkleinert hat, wird das letztere mit Glycerin betupft und nun mikroskopisch geprüft. Um die Präparate für längere Zeit aufzubewahren, kann man sich einer Gelatinelösung, die in bestimmtem Verhältnis mit Glycerin versetzt ist, bedienen.

Eine zweite wichtige Frage ist die der *Leimung;* es soll bestimmt werden, ob das Papier tierisch oder vegetabilisch geleimt ist, oder beide Leimsorten darin sind. Die Untersuchungen hierüber sind noch sehr mangelhaft; die einzig bis jetzt bekannte ist die, dafs man frisch gefälltes Quecksilberoxyd zu dem ausgekochten Papierextrakt setzt und kocht; ist tierischer Leim vorhanden, so reduziert dieser das gelbe Quecksilberoxyd zu metallischem Quecksilber. Bei vegetabilischem Leim tritt diese Veränderung des Quecksilberoxydes nicht ein; um diesen positiv nachzuweisen, kann man sich einer Lösung von weinsteinsaurem Kupferoxydkali bedienen. Vegetabilischer Leim färbt die Lösung beim Kochen schmutzig grün unter Ausscheidung von Kupferoxydul.

Ein anderer wichtiger Punkt, der mit der Leimung im Papier zusammenhängt, ist die Bestimmung der *Leimfestigkeit*, da fast täglich Streitigkeiten vorkommen zwischen den Papier- und Tintenfabrikanten; wenn die Tinte bei einem Papier durchschlägt, sucht ein jeder dem anderen die Schuld zuzuschieben. Der erstere hält die Tinte für zu sauer, und letzterer das Papier für schlecht geleimt. Es ist zur Bestimmung der Leimfestigkeit ein Verfahren von LEONHARDI (**84.** 501) vorgeschlagen worden, dasselbe erregt jedoch nach zwei Richtungen hin Bedenken. Zunächst ist die Eisenlösung immer sauer und dann ist die ätherische Tanninlösung ein Lösungsmittel für Leim. Der Äther wird bei der l. c. beschriebenen Probe in das Papier eindringen, und man erhält einen Niederschlag, von dem es unsicher ist, ob er auf der äufsersten Schicht oder in der Mitte des Papieres entstanden ist. Dieser Übelstand läfst sich vermeiden, wenn man statt der ätherischen eine wässerige Tanninlösung anwendet, sie auf Watte träufelt und damit über das Papier schnell hinfährt, so dafs sie in dasselbe nicht weiter eindringen kann.

Die *Stärke*, welche zum Leimen in Verbindung mit vegetabilischem Leim verwendet wird, weist man in gewöhnlicher Weise durch eine verdünnte Jodlösung nach. Zur quantitativen Bestimmung der Stärke kocht man abgewogene Mengen des Papiers zunächst mit Alkohol und Salzsäure wodurch der Leim gelöst wird, und dann zur Lösung der Stärke mit gleichen Teilen Alkohol und Wasser aus.

Ein anderer Punkt, der bei der Papierprüfung Erwähnung verdient, ist die Bestimmung des *Eisens* im Papier, zunächst weil das Vergilben auf den Eisengehalt zurückgeführt wird, dann aber auch weil man für gewisse chemische Zwecke eisenfreies Papier braucht. Der Nachweis geschieht mit Rhodankalium.

Um den *Holzschliff* im Papier nachzuweisen, kennt man sehr scharfe Methoden, die um so wertvoller sind, als der Holzschliff einer der gefährlichsten Feinde eines guten Papieres ist. Das älteste Reagens darauf ist eine Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure, welche auf holzhaltigem Papier einen braunroten Fleck hervorbringt. Ein zweites Reagens ist das Naphtylamin, welches in salzsaurer Lösung dieselbe Farbenerscheinung bewirkt. Wenn man eine wässerige Lösung von schwefelsaurem Anilin auf Holzpapier bringt, erhält dasselbe einen ähnlichen gelben Fleck. Am schärfsten gelingt der Nachweis des Holzschliffes durch eine mit Salzsäure gefärbte Phloroglucinlösung, welche das Holz im Papier blutrot färbt. Man hat diese Färbung auch zur quantitativen Bestimmung des Holzschliffes benutzen wollen, in dem man Tabellen herstellte von Papieren, die verschiedenen Holzschliffgehalt hatten und mit Phloroglucinlösungen von bestimmten Gehalt betupft waren. Diese Bestimmungen scheiterten aber daran, daſs die entstehenden Farben auf dem Papiere unbeständig sind und bald verblassen.

Auch die *Aschenbestimmung* ist von Wichtigkeit. Ein gutes Papier soll höchstens $1^1/_2$—2 p. c. Asche enthalten, die durch die vegetabilische Leimung in das Papier kommt. Der Mechaniker Post hat zur Aschenbestimmung eine Hebelwage konstruiert. Man legt in ein Platinnetzwerk, welches man in ein Gehänge der Wage bringt, so viel Papier hinein, daſs der Zeiger der Wage auf dem Teilstrich 100 der Skala steht, verascht das Papier dann in dem Netzwerk und bringt dieses mit der Asche wieder in das Gehänge. Man kann dann den Aschengehalt nach dem Stande des Zeigers an der Skala direkt in Prozenten ablesen. (Vortrag, gehalten in der Sitzung des Vereins für Gewerbfleiſs am 5. Jan. 1885. Berlin. Sep.-Abdr. des Sitzungsberichtes.)

L. Aubry, *Die Prüfung der Gerste auf Mehligkeit.* (Ztschr. f. d. ges. Brauwesen **8.** 81—83. Wissenschaftliche Station f. Brauerei in München.)

L. Aubry, *Über die Prüfung der Braugerste auf Keimfähigkeit.* (Ztschr. f. d. ges. Brauwesen **8.** 77—81. Wissenschaftliche Station f. Brauerei in München.)

8. Technische Chemie.

A. Eberz, *Chemische Erfahrungen auf dem Gebiete der Gerberei.* (Vortrag, gehalten in der Sitzung des Vereins für Gewerbfleiſs am 5. Januar 1885. Berlin. Sep.-Abdr. des Sitzungsberichtes.)

C. J. Bender, *Über die Bereitung eines eisenfreien Zinksulfats im groſsen.* Es wurden 400 Tle. rohe Schwefelsäure mit 1600 Tln. Wasser verdünnt und nach Zusatz von 260 Tln. Zinkmetall beiseite gestellt. Sobald die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde die Flüssigkeit samt dem überschüssigen Metall etwa fünfzehn Minuten lang durch Einströmenlassen direkten Dampfes siedend heiſs gemacht und dann zum Erkalten sich selbst überlassen. Nach der Filtration wurde die Lösung mit einer hinreichenden Menge Kaliumhypermanganatlösung versetzt (1 Tl. Salz), wieder zum Aufkochen erhitzt und längere Zeit im Sieden erhalten. Das Filtrat wurde hierauf mit einer geringen Menge von Ätzammon behufs Ausscheidung Zinkhydroxydes versetzt, wiederum erhitzt, nach dem Erkalten filtriert, durch Abdampfen konzentriert, nochmals filtriert und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch längeres Beiseitestellen in Krystalle übergeführt. Die letzten Krystallisationen wurden als rohes Zinksulfat verwendet. (Pharm. C.-H. **26.** 157.)

Lintner, *Mitteilungen aus der Versuchs- und Staatsbrauerei Weihenstephan.* Analysen von 1883. Gersten. Darstellung reiner, echter Hefe nach einer modifizierten Koch'schen Methode. Versuche mit flüssiger Kohlensäure. (Ztschr. f. d. ges. Brauwesen **8.** 97—101.)

Kleine Mitteilungen.

Metallputzseife für Bronze, Messing und Silberwaren. 50 g zerschnittene Kokosseife werden unter Erwärmen mit soviel Wasser gemischt, dafs eine breiartige dicke Masse entsteht; ferner werden 5 g mit etwas Wasser angeriebenes Neu- oder Englischrot und 1,5 g kohlensaures Ammoniak miteinander gemengt und dem Seifenbrei nach dem Erkalten unter Umrühren zugesetzt. Die so hergestellte Masse wird in steinernen Büchsen, die mit Tierblase oder Pergamentpapier gut zu verbinden sind, zum Gebrauche aufbewahrt. (Wochenschr. f. Droguen, Kali- u. Farbenhandel; D. Ind.-Ztg. **26.** 8.)

Über das Schwefelbergwerk Swoszowice, von GÖBEL. Gegenwärtig ist dieses Werk in der Einstellung, ja sogar in völliger Auffassung begriffen, da die niederen Schwefelpreise, herbeigeführt durch die Erschürfung reicher Eisenkieslager und die Konkurrenz der sicilianischen Ware eine Weiterführung des Betriebes nicht mehr gestatten.

Swoszowice liegt eine halbe Stunde südlich von Krakau. Der Beginn des Bergbaues ist in Dunkel gehüllt, doch wurde er schon viele Jahrhunderte lang betrieben, da eine Urkunde aus dem Jahre 1422 eines Prozesses erwähnt, der zwischen einem geistlichen Orden und einem gewissen Christian „„*montanus sulphuris*" wegen einer Bauarea geführt wurde. (Beilage „Vereinsmitteilungen" zu der Österr. Ztschr. **43.** Nr. 2. 14.)

Neues Verbrennungs- und Heizungssystem, von F. SIEMENS. In einer Heiz- oder Schmelzkammer wird die Flamme in der Kammer fein verbrannt, ohne in Berührung mit den Ofenwänden zu gelangen, weil sich bei Berührung der Flamme mit einem Körper Rauch entwickelt und dem entsprechend weniger Wärme erzeugt wird, während der feste Körper nicht nur durch Hitze allein aufserordentlich leidet, sondern auch durch chemische und mechanische Einwirkung der Flamme verändert wird. In dem diesem ersten oder aktiven Entwicklungsstadium der Flamme folgenden zweiten passiven Stadium wird die in den Verbrennungsprodukten enthaltene Wärme durch direkte Berührung mit den Flächen der die Regeneratoren füllenden losen Ziegelmassen an letztere vollends abgegeben. Im ersten Stadium hat die Flamme ein starkes Wärmeausstrahlungsvermögen, im zweiten nur ein geringes. Als Vorteile des an mehreren Beispielen (Dampfkessel, Stahlöfen, Glasöfen) erläuterten Prinzips zeigen sich besonders Ersparnis an Brennmaterial und Vermeidung der Rauchbildung. (Sitzungsber. d. Ver. zur Beförd. des Gewerbefl. 1884; B.- u. H.-Ztg. **44.** 64.)

Schöne und dauerhafte Bronze auf Zinn. Zinn und Zinnlegierungen werden nach sorgfältiger Reinigung von Schmutz und Fett leicht mit einer Lösung von 1 Tl. Kupfervitriol u. 1 Tl. Eisenvitriol in 20 Tln. Wasser überstrichen und nach dem Trocknen mit einer Lösung von 1 Tl. Grünspan in 4 Tln. Essig überzogen. Nach abermaligem Trocknen macht man die Gegenstände durch Bearbeitung mit einer weichen Bürste, anfangs unter Zuhilfenahme von pulverisiertem Blutstein und öfterem Anhauchen, glänzend. Hierauf werden dann die erhabenen Stellen mit einem weichen Leder, welches mit ein wenig Wachsterpentin benetzt ist, abgerieben und zuletzt mit einem trocknen Leder nachgerieben. (Rhein's Bronzeur; Illustr. Ztschr. f. Blechindustrie; D. Ind.-Ztg. **26.** 7.)

Zauberphotographien, von LÉON VIDAL. Unter sogen. Zauberphotographien versteht man bekanntlich wirkliche positive Drucke, die sich in unsichtbarem Zustande auf weifsem Papiere befinden, und die nur in Wasser eingetaucht zu werden brauchen, wenn sie zum Vorschein kommen sollen. Solche Bilder werden folgendermafsen hergestellt. Die Positive werden wie gewöhnlich unter dem Negative gedruckt, auf Papier, welches man mittels Chlorsilber empfindlich gemacht hat. Das Fixierbad besteht aus Fixiernatron 10 g, in 100 ccm Wasser aufgelöst. Nach dem Fixieren wird das Bild nicht getont, sondern nur gründlich in Wasser ausgewaschen. Hierauf läfst man es auf einem Bade, bestehend aus: 5 g Quecksilberchlorid und 100 ccm Wasser schwimmen, wodurch es allmählich die Farbe verliert und schliefslich gänzlich verschwindet. Wenn das Papier völlig gebleicht ist, wird es in Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Soll nun die Photographie wieder zum Vorschein gebracht werden, so braucht man dies Bild nur in eine schwache Lösung von Fixiernatron, oder besser von schwefligsaurem Natron zu legen. Oder man klebt auf der Rückseite des Bildes ein mit schwefligsaurem Natron imprägniertes Stück Fliefspapier mit den Rändern fest; dann braucht man das Bild nur in gewöhnliches Wasser zu legen, wenn die Photographie zum Vorschein kommen soll.

Das für den Zweck gebrauchte empfindliche Papier wird bereitet, indem man Albuminpapier fünf Minuten lang auf einem zehnprozentigen Silbernitratbade schwimmen läfst und es dann an einem dunklen Orte aufhängt und trocknen läfst.

Der chemische Vorgang ist folgender: Das photographische Bild, welches bekanntlich aus reduziertem, fein zerteiltem Silberniederschlage besteht, enthält nach dem Bleichen sowohl Quecksilberchlorid als Chlorsilber. Schwefligsaures Natron löst das Chlorsilber auf und schwärzt das Quecksilberchlorid, indem es ein Schwefelsalz bildet. (Phot. Arch. **26.** 44—45.)

Prüfung des Secale cornutum, von KOSTER. Um frisches Mutterkorn von altem zu unterscheiden, empfiehlt Vf., 2 g des fraglichen Mutterkornes in zerkleinertem Zustande mit 5 ccm Äther zu übergießen und unter öfterem Umschütteln einige Zeit stehen zu lassen; bei frischem Secale cornutum ist der Ätherauszug fast farblos, bei jährigem aber deutlich gelb gefärbt. BERNBECK bemerkt hierzu, daſs die Probe dadurch eine noch sicherere wird, daſs der ätherische Auszug auf seine Neutralität geprüft wird. Frische Öle, d. h. Öle aus nicht ranzigen Samen etc. reagieren neutral, während Öle aus alten ranzigen Samen immer mehr oder weniger sauer reagieren. (Arch. Pharm. [3.] **23.** 31.)

Inhalt: Antrick, O., Verbb. des Diacetonamins mit Aldehyden 300; Benzylindol 303. — Atkinson, A. J., Dampfofen mit Destillierapparat 290. — Aubry, L., Prüfung der Gerste auf Mehligkeit 318; auf Keimfähigkeit 318. — Bender, C. J., Darst. von eisenfreiem Zinksulfat 318. — Berthelot, Temperaturskala und Molekulargewichte 292; Einwirk. von Brom auf die Chloride 294. — Berthelot u. Vieille, Spez. Wärme des Wassers und der Kohlensäure bei sehr hohen Temperaturen 290; Spez. Wärme der gasförm. Elemente 292. — Berthelot und Werner, Bromsubstitutionen mehratomiger Phenole 292. — Bronze auf Zinn 319. — Bunsen, R. W., Kapillare Gasabsorption 289. — Christensen, O. T., Darst. v. Chrom- und Manganverbb. 297. — Divers, E., und T. Haga, Umwandlung der Nitrosulfate in Hyponitrite und Sulfite 296. — Dubois, Ch., und L. Padé, Unters. über die Fette 300. — Eberz, A., Gerberei 318. — Fittig, R., und H. Erdmann, Synthese des α-Naphtols 305. — Francis, E. E. H., Festes Filtrierpapier 291. — Gautier, A., Leukomaïne 306. — Göbel, Schwefelbergwerk Swoszowice 319. — Hager, H., Reaktion zur Unterscheid. der Chloride, Bromide und Jodide des Natriums u. Kaliums 315. — Herrmann, Krystallisation aus gemischten Lösungen 291. — Herzberg, W., Papierprüfung 316. — Hesse, O., Dicinchonin 306. — Heynsius, A., Verh. der Eiweiſsstoffe zu Salzen von Alkalien und alkalischen Erden 308. — Hiller, E., Alkaloidgehalt der Lupinen 309; Knochenunters. am Skelett eines Vogels 309. — Hintze, C., Krystallograph. Kenntnis organ. Verbb. 299. — Jaksch, R. v., Harnuntersuchung 313. — Kolbe, H., Ermittelung der chem. Konstit. des Isatins 302. — Koninck, O. de, Zur Geschichte der Alkaloide 307. — Koster, Prüfung des Secale cornutum 320. — Kruis, C., Reduktionsvermögen und Bestimm. verschied. Zuckerarten 313. — Kulinsky, J., Ätherische Öle 307. — Lecoq de Boisbaudran, Legierungen von Indium und Gallium 299. — Lintner, Mitteil. aus der Versuchs- und Staatsbrauerei Weihenstephan 318. — Lippmann, E. O. v., Leucin und Tyrosin in der Melasse 307. — Löw, O., Eiweiſs und Oxydation desselben 308. — Metallputzseife für Bronze, Messing und Silberwaren 319. — Meyer, E. v., Zur Erinnerung an H. KOLBE 289; Isatosäure 302. — Michael, A., Glykosidgruppe 305. — Natanson, Ed. u. Lad., Dissociat. d. Untersalpetersäuredampfes 292. — Nemirowsky, J., Einw. v. Chlorkohlenoxyd auf Glykolchlorhydrin 299. — Perkin, W. H. jun., Benzoylessigsäure 302. — Pfaundler, L., Einw. stark komprimierter Kohlens. auf Glas 296. — Pictet, R., Ein neues Prinzip der Kälteerzeugung 289. — Rammelsberg, C., Oxyde d. Mangans und Urans 299. — Ramsay, W., und J. T. Cundall, Oxyde d. Stickstoffes 296. — Ratimoff, Wirkungswert der Antiseptika 310. — Siemens, F., Verbrenn.- u. Heizungssystem 319. — Stutzer, A., Wertbest. der Pepsinpräparate 310. — Vidal, L., Zauberphotographien 319. — Vieth, Reaktion der Milchasche auf Pflanzenfarben 309. — Wallach, O., Terpene u. äther. Öle 308. — Walter, J.. Verwendung des Dampfes im chem. Laboratorium 291. — Websky, M., Vanadinsäuregehalt. Bleierze aus Argentinien 311. — Weddige, A., u. M. Körner, Polymer. Dichloracetonitril 301. — Weinberg, A. M., Kaolinlager in Rufsl. 311. — Werner, E., Substit. d. Chlorwasserstoffes durch Brom 292. — Williams, G., Okklusion von Wasserstoff durch Zinkstaub und das Meteoreisen von Lenarto 298.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 5 erscheint Ende April.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 17. **Chemisches Central-Blatt.** 29. April 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. Brereton Baker, *Verbrennung in trocknen Gasen.* Angeregt durch die Versuche von Dixon (**81.** 178; **82.** 746) hat der Vf. die Frage zu lösen versucht, ob Feuchtigkeit zur Verbrennung von Phosphor in Sauerstoff nötig sei. Der angewendete Phosphor (käuflicher amorpher Phosphor) wurde mit Wasser gewaschen und bei 100° in einem Strome von Kohlensäure getrocknet, welche zuvor durch zwei Waschflaschen mit Schwefelsäure gegangen war; er wurde dann im Sprengelvakuum auf 150—160° erhitzt. Der Kohlenstoff (fein gepulverte Holzkohle) war in einem Strome von trocknem Chlorgas drei Stunden lang zur Rotglut erhitzt worden. Die Röhre, in der er enthalten war, wurde in ein Luftbad gebracht und darin auf 200° erhitzt, während ein Strom trockner Luft darüber geleitet wurde. Hiervon wurden Proben in einer Menge von 0,5—1 g in gekrümmte Röhren aus gehärtetem Glase zugleich mit wasserfreier Phosphorsäure eingeschlossen, welche zuvor mit Sauerstoff gefüllt waren. Um das Glas von aller anhängenden Feuchtigkeit zu befreien, wurden die Enden der Röhre, welche den Kohlenstoff oder den Phosphor enthielten, in einem Luftbade auf 130–150° erhitzt und die anderen Enden während dessen abgekühlt. Nach etwa acht Tagen wurde die Röhre, welche Phosphor und getrockneten Sauerstoff, und zugleich eine andere, welche Phosphor und feuchten Sauerstoff enthielt, in gleicher Höhe über der Flamme eines Argandbrenners erhitzt; der Phosphor in dem feuchten Gase fing sofort Feuer, der im trocknen dagegen destillierte über und gab einen roten und gelben Absatz in dem kühleren Teile der Röhre. Ein gleiches Paar Röhren, mit Kohlenstoff beschickt, wurde über der Flamme eines Bunsen'schen Brenners erhitzt; der feuchte Kohlenstoff verbrannte mit sprühenden Funken, während der in dem trocknen Gase anscheinend gar keine Oxydation erlitt, obwohl er einige Minuten zur hellsten Rotglut erhitzt wurde.

Es wurde hierauf eine Reihe von Versuchen mit Kohlenstoff ausgeführt, bei welchen man denselben verschieden lange trocknete, und dann wurde der gasförmige Inhalt der Röhren analysiert. Die Resultate zeigen deutlich, daſs die Oxydation des Kohlenstoffes umsomehr verzögert wird, je länger man denselben trocknet.

	Feucht	Getrocknet 1 Woche	Feucht	Getrocknet 2 Wochen	Feucht	Getrocknet 4 Wochen
CO_2 . . .	50,1	15,4	51,0	19,0	45,3	14,1
CO . . .	22,2	20,6	31,2	14,8	32,5	27,8
O_2 . . .	—	41,3	—	46,1	—	28,2
N_2 . . .	27,6	22,6	17,7	20,0	22,1	29,8

	Feucht	Getrocknet 8 Wochen	Feucht	Getrocknet 12 Wochen	Feucht	Getrocknet 16 Wochen
CO_2 . . .	23,3	12,5	58,8	15,8	52,4	17,8
CO . . .	60,0	27,5	23,2	24,2	25,2	16,5
O_2 . . .	—	39,0	—	33,3	—	45,0
N_2 . . .	16,6	21,0	17,9	26,6	22,3	20,6

Aufserdem beschreibt Vf. noch andere Versuche, die zu ähnlichen Resultaten führten. (Chem. N. 51. 150. 27. [19.] März. London, Chem. Soc.)

H. Le Chatelier, *Über die Gesetze der Lösung.* In seiner ersten Mitteilung (S. 131) hat der Vf. eine Relation zwischen dem Löslichkeitskoeffizienten der Salze, der Löslichkeitswärme und der Temperatur entwickelt, welche lautet:

$$\frac{dx}{x} = \frac{k}{\delta} Q \frac{dt}{T^2}$$

Die erste Konsequens, zu welcher diese Formel führt, ist die, dafs der Differentialquotient der Löslichkeit $\frac{dx}{dt}$ von demselben Zeichen ist, wie die Lösungswärme Q, d. h. dafs die Löslichkeit für diejenigen Körper, welche beim Auflösen Wärme absorbieren, mit der Temperatur zunimmt, dagegen für diejenigen, welche Wärme entwickeln, abnimmt, und endlich für diejenigen, deren Lösungswärme gleich Null ist, unveränderlich bleibt. Die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur und die Absorption von Wärme bei der Auflösung sind so überwiegend häufig, dafs man gewöhnlich beide Fakta als die allgemeine Regel hinstellt. Die Abnahme der Löslichkeit bei steigender Temperatur bildet im Gegenteil nur Ausnahmefälle. Die einzigen Körper, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur so verhalten, sind das Calciumhydrat, das Ceriumsulfat und das wasserfreie Natriumsulfat. Alle drei aber entwickeln beim Auflösen bis zur Sättigung Wärme. Diejenigen Salze, welche beim Auflösen weder Wärme entwickeln, noch absorbieren, sind noch seltener. BERTHELOT hat gefunden, dafs zu diesen das Calciumsulfat bei 23,7° gehört, aber seine Versuche wurden mit einer übersättigten Lösung angestellt. Jedenfalls würde man für eine gesättigte Lösung eine etwas andere Temperatur erhalten. Die Versuche von MARIGNAC haben nun gezeigt, dafs die Löslichkeit dieses Salzes bei 35° ein Maximum zeigt, d. h. dafs bei diesem Temperaturgrade der Löslichkeitskoeffizient mit der Temperatur nicht variiert.

Die Auflösung flüssiger Körper bringt oft eine Wärmeentwicklung hervor; ihre Löslichkeit mufs dann bei Temperaturerhöhung abnehmen; diese Schlufsfolgerung wird durch den Versuch bestätigt.

Brom entwickelt + 0,5 cal, wenn es in Wasser aufgelöst wird. Seine Löslichkeit ist dementsprechend in der Wärme geringer als in der Kälte.

Gewöhnlicher Aether entwickelt + 5,94 cal.

Hiermit im Einklange hat der Vf. gefunden, dafs der Aether bei — 15° viel leichter löslich ist, als bei gewöhnlicher Temperatur. Endlich ist der Schwefelkohlenstoff nach neueren Beobachtungen von CHANCEL in der Kälte löslicher, als in der Wärme. Seine Lösung mufs deshalb Wärme entwickeln. Dies ist, wie der Vf. gefunden hat, in der That der Fall, doch war es ihm nicht möglich, genauere Messungen anzustellen.

Endlich gilt auch dasselbe Gesetz für Gase, denn man weifs seit langer Zeit, dafs bei ihrer Auflösung Wärme entwickelt wird, und dafs ihre Löslichkeit bei konstantem Druck mit der Temperaturerhöhung abnimmt.

Das obige Gesetz scheint demnach keine Ausnahme zu haben.

Die Auflösung der Flüssigkeiten ist insofern von besonderem Interesse, als jeder der beiden Körper als Lösungsmittel auftreten kann. Schüttelt man gewöhnlichen Äther in Wasser und überläfst die Mischung der Ruhe, so bilden sich zwei Schichten: Die untere ist eine Lösung von Äther in Wasser, welche ungefähr $^1/_{10}$ des gelösten Körpers enthält, die obere ist eine Lösung von Wasser in Äther, die $^1/_{60}$ des gelösten Körpers enthält. Ähnlich verhalten sich viele andere Flüssigkeiten. Seien A und B die beiden miteinander gemischten Körper; $\frac{b}{a}$ der Löslichkeitskoefficient von B in A und $\frac{a'}{b'}$ der Löslichkeitskoeffizient von A in B. Mischt man nun B und A in einem niederen Verhältnis, als $\frac{b}{a}$ oder in einem höheren als $\frac{b'}{a'}$, so wird die Lösung vollständig sein, und man erhält nur eine homogene, nicht gesättigte Flüssigkeit; für alle diese Verhältnisse dagegen erhält man zwei gesättigte Schichten, welche sich nach ihren spezifischen Gewichten ordnen. Verändert man die Temperatur, so ändern sich auch die beiden Löslichkeitskoefficienten. Für Äther und Wasser, deren Lösung Wärme entwickelt, steigen die Koeffizienten bei Temperaturerniedrigung. Es folgt daraus, dafs der Unterschied zwischen der Zusammensetzung der gesättigten Flüssigkeiten immer geringer wird bis zu dem Punkte, wo der eine Koeffizient gerade das Umgekehrte des anderen ist. Bei dieser Temperatur, sowie bei allen niedrigeren wird es unmöglich sein, gesättigte Flüssigkeiten herzustellen, in welchem Verhältnis man auch die beiden Substanzen mischt. Sie sind dann in allen Verhältnissen mischbar. Wenn die Lösung zweier Flüssigkeiten Wärme absorbiert, so

wird die Zunahme der Löslichkeit und infolgedessen die vollständige Mischung bei höheren Temperaturen eintreten.

Es giebt hiernach eigentlich keinen Unterschied zwischen mischbaren und nichtmischbaren Flüssigkeiten; vielmehr ist dies nur eine Frage des Löslichkeitskoeffizienten und der Temperatur. Es war nun interessant, diese Konsequenz durch Versuche mit zwei Flüssigkeiten zu verifizieren für welche die Temperatur des Übergangspunktes erreichbar ist. Der Vf. hat lange Zeit vergebens nach solchen Flüssigkeiten gesucht, als er von SCHLÖSING auf Nikotin und Wasser aufmerksam gemacht wurde. Diese beiden Flüssigkeiten sind bei gewöhnlicher Temperatur in allen Verhältnissen mischbar, scheiden sich aber gegen 100° in zwei Schichten. Da hier die Erscheinung durch Temperaturerhöhung eintritt, also die Frage einer Löslichkeitsverminderung bei höherer Temperatur ist, so muſs die Lösung dieser beiden Körper Wärme entwickeln. Das wurde in der That durch den Versuch bestätigt, denn der Vf. beobachtete, als er gleiche Volume Wasser und Nikotin mischte, eine Temperaturerhöhung von ungefähr 10°.

Diese Betrachtungen haben eine interessante Beziehung zu den neuesten Versuchen von PICTET (S. 289). Derselbe fand, daſs flüssige Kohlensäure und schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur in allen Verhältnissen mischbar sind, sich aber bei niedrigerer Temperatur in zwei Schichten trennen. Zugleich hat er konstatiert, daſs das homogene Gemenge eine relativ geringere Dampfspannung besitzt, als die beiden übereinander gelagerten Flüssigkeiten, und daraus geschlossen, daſs ein Gemenge beider Körper, welches zur Verflüssigung eine geringere Arbeit verlangt, mit Vorteil in den Kältemaschinen angewendet werden könne. Das oben entwickelte Gesetz zeigt, daſs die Trennung eines Gemenges in zwei verschiedene Flüssigkeitsschichten beim Abkühlen im Zusammenhang steht mit einer Abnahme der Löslichkeit bei höherer Temperatur und infolgedessen mit einer Wärmeabsorption in der Lösung dieser Körper. Während ihres Verdampfens werden sie demnach eine geringere Menge von Kälte entwickeln, als beide Körper für sich allein. Hierdurch wird die Ersparnis an Arbeit beim Komprimieren wieder kompensiert und der Effekt demnach nicht vergröſsert. (C. r. **100**. 441—44. [16*.] Febr.

A. Müller, *Über die Bildungswärme einiger Aminsalze in verdünnter Lösung.* (Bull. Paris. **43**. 213—17. 5. März.)

3. Anorganische Chemie.

E. Divers. *Über die Konstitution einiger ungesättigter Sauerstoffsalze und die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Sulfite und Nitrite.* (Chem. N. **51**. 125. 13. [5.] März. London Chem. Soc.)

Daniel Klein und **Jules Morel**, *Über die Verbindung der tellurigen Säure mit Säuren.* (Bull. Paris. **43**. 198—202. 5. März; C.-Bl. 1884. 740.)

Isambert, *Über die Darstellung des Ammoniakgases.* Man stellt das Ammoniakgas gewöhnlich durch Zersetzung von Chlorammonium mittels Kalk dar. Drückt man den Prozeſs durch die Gleichung:

$$NH_4HCl + CaO = CaCl + NH_3 + HO$$

aus, so entspricht die Reaktion einer Wärmeabsorption von 10,9 cal, welche um 7,55 cal durch Bildung des Hydrats CaOHO vermindert wird. Um diese Anomalie zu erklären, nimmt man gewöhnlich seine Zuflucht zu Dissociationserscheinungen. Der Vf. unternimmt es, diesen Begriff an der Hand neuer Versuche zu präzisieren.

Bei gewöhnlicher Temperatur entspricht der Vorgang nicht der obigen Formel. Ist die Temperatur nicht hoch genug, so bleibt das Ammoniakgas mit dem Chlorcalcium verbunden und bildet den Körper $CaCl, HN_3$, wobei 14 cal entwickelt werden. Die Reaktion ist zuerst von einer Wärmeentwicklung begleitet, allein man muſs bis 180° oder 200° erhitzen, um jene Verbindung unter Entwicklung von Ammoniakgas bei gewöhnlichem Druck rasch zu zersetzen. Diese Zersetzung absorbiert für jedes Äquivalent Ammoniak 14 cal.

Das Chlorbarium und Chlorstrontium scheinen keine ammoniakalischen Verbindungen zu bilden, und es war deshalb von Interesse, das Verhalten von Baryt und Strontian zu Chlorammonium zu prüfen. Der Baryt würde 1,7 cal entwickeln und der Strontian 3 cal absorbieren, wenn Ammoniakgas frei wird. In Wirklichkeit scheint bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion stattzufinden. Man beobachtet im Vakuum keine Bildung von Gas. Beim Erwärmen dagegen tritt rasch Gasentwicklung ein, aber erst bei 180 oder 200°.

Andere Oxyde wirken ebenso auf das Chlorammonium ein; so z. B. zersetzt Bleiglätte dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Ammoniakgas. Die Reaktion ist von einer Wärmeabsorption von 12,9 cal begleitet, und dennoch wächst die

Spannung des Gases im Vakuum langsam, um endlich bei 15° auf eine Atmosphäre anzuwachsen; die Bildung eines Oxychlorids welches 3,3 cal entwickelt, würde nicht verhindern, dafs die Reaktion endothermisch bleibt.

Man kann Ammoniak auch noch aus anderen Verbindungen, z. B. aus Ammoniumdisulfhydrat und Ammoniumcarbonat entwickeln; diese Körper besitzen schon bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche Dissociationsspannung, da ihr Dampf, wie der Vf. gezeigt hat, aus einem Gemenge von Ammoniakgas und Schwefelwasserstoff, resp. freier Kohlensäure besteht. Eine Base, welche sich selbst nur teilweise der freien Kohlensäure bemächtigte, würde die Dissociation einer neuen Menge von Substanz bewirken, bis sich ein neuer Gleichgewichtszustand herstellt. Es genügt deshalb, dafs die Basen im Stande sind, sich mit der gasförmigen Säure zu verbinden, wenn die Reaktion gut von statten gehen soll, ohne dafs die Bildungswärme des Ammoniaksalzes interveniert. In dieser Weise wirkt Bleioxyd auf Ammoniumsulfhydrat unter Bildung von Schwefelblei und Ammoniakgas. Der wasserfreie Kalk, Baryt und Strontian üben bei gewöhnlicher Temperatur auf Kohlensäure und auf Schwefelwasserstoff keine Wirkung aus und können deshalb unter dieser Bedingung auch auf die Ammoniumverbindung jener Säure nicht einwirken. Wenn man, wie Engel und Moitessier gethan haben, das Ammoniakgas des Disulfhydrates durch Wasser oder Kohle absorbiert, so wird Schwefelwasserstoff frei und entwickelt sich.

Man kann annehmen, dafs dasselbe auch für das Ammoniumchlorid gilt, welches in der Wärme zum grofsen Teil wenigstens in Ammoniak und Salzsäure zerfällt. Demnach zersetzt auch das Zinkchlorid, welches bei höherer Temperatur Ammoniak absorbiert, jenes Salz unter Entwicklung von Salzsäure beim Erhitzen schnell und giebt $ZnClNH_3$; die Bildung dieses Chlorids entwickelt gleichwohl weit weniger Wärme, als die Bildung des Ammoniumchlorids. Die Oxyde, welche wie der Kalk und die Bleiglätte, das Chlorwasserstoffgas in der Kälte absorbieren, geben mit dem Ammoniumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur freies oder mit dem Chlorid verbundenes Ammoniakgas. Der Baryt und der Strontian, welche beide auf Chlorwasserstoff unter 180° nicht einwirken, entwickeln erst bei dieser Temperatur in wahrnehmbarer Weise Ammoniak aus Chlorammonium. (C. r. **100.** 857—59. [23*.] März.)

G. Chancel und **F. Parmentier**, *Über die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffes und des Chloroforms.* (C. r. **100.** 773—76. [16.*] März.)

A. de Schulten, *Über ein neues krystallisiertes Magnesiumphosphat und das entsprechende Arseniat.* Man kennt mehrere saure Magnesiumphosphate. Das Salz $HMgPO_4 + 7H_2O$ wurde von Graham und Riffault dargestellt. Debray erhielt ein Salz mit 4,5 Mol. Krystallwasser (Ann. Chim. Phys. [3.] **61.** 430), indem er eine Lösung von Phosphorsäure in der Kälte durch Magnesiumcarbonat sättigte, und ein zweites Salz mit 3 Mol. Wasser gewann er durch Sieden des sauren Magnesiumphosphates mit dem Carbonat.

Der Vf. hat jetzt ein Salz mit 1 Mol. Krystallwasser dargestellt, indem er Magnesiumcarbonat mit einer Lösung überschüssiger Phosphorsäure in einer geschlossenen Röhre einige Stunden lang auf 225° erhitzte. Es bildete sich dabei eine mikrokrystallinische Abscheidung, welche in verdünnten Säuren in der Wärme leicht löslich ist. Das spez. Gewicht der Krystalle betrug 2,326 bei 15°, und die Analyse ergab die Formel $HMgPO_4 + H_2O$. Dieses Salz hat genau die prozentische Zusammensetzung eines Magnesiumpyrophosphates von der Formel $Mg_2P_2O_7 + 3H_2O$, welches Schwarzenberg (Lieb. Ann. **85.** 146) als krystallinisches Pulver erhielt. Dieses Pyrophosphat verliert sein Wasser bei 100° vollständig, während das durch den Vf. dargestellte Orthophosphat bei dieser Temperatur keine Änderung in der Zusammensetzung erleidet.

Wendet man statt der Phosphorsäure Arsensäure an, so erhält man bei gleicher Behandlung kleine prismatische Krystalle eines Magnesiumarseniates, $2HMgAsO_4 + H_2O$. (C. r. **100.** 877—79. [23.*] März.)

R. Engel, *Über die Bildung des Magnesiumhydrocarbonates.* Der Vf. erörtert in dieser Abhandlung die Umstände, welche die Bildung von Magnesiumhydrocarbonat beim Fällen eines löslichen Magnesiumsalzes durch alkalische Carbonate bedingen. (C. r. **100.** 911—13. [30.*] März.)

Goebel, *Ultramarin, mit besonderer Berücksichtigung der neueren Ansichten über dessen Zusammensetzung.* (Vortrag, gehalten im Verein für Naturwissenschaft in Braunschweig am 5. Februar 1885). Über den Punkt der Priorität der Entdeckung künstlichen Ultramarins schwebt noch der Streit zwischen deutschen und französischen Chemikern. Sicher ist, dafs Gmelin schon im Jahre 1827 seine Entdeckung der Bereitung von künstlichem Ultramarin an Gay-Lussac mitteilte, von diesem aber zur völligen Geheimhaltung seiner Entdeckung veranlafst wurde, ferner dafs im Jahre 1828 Gay-Lussac der Akademie die auf die Darstellung von Ultramarin bezügliche Entdeckung Guimet's mitteilte, während

er die GMELIN's geheim hielt. GMELIN gebührt aber unter allen Umständen das Hauptverdienst, weil er seine Erfahrungen in der uneigennützigsten Weise kund gab und so die Ultramarinfabrikation ins Leben rief, während GUIMET's Methoden bis heute noch nicht bekannt sind. Wenngleich auch GMELIN's Verfahren zum eigentlichen Fabrikbetriebe nicht geeignet war, so gab es doch den erfolgreichen Anstofs zu dahin gerichteten Bemühungen anderer Chemiker, unter denen vorzugsweise LEYKAUF in Nürnberg als Erfinder eines bewährten Verfahrens zu erwähnen ist.

Die Farben der Fabrikationsprodukte weichen sehr voneinander ab, ja soweit, dafs der Name Ultramarin gegenwärtig mehr als ein Sammelbegriff für verschiedene, nach ähnlichen Verfahren gewonnene Farbstoffe bedeutet. So giebt es: weifses, gelbes, rotes, grünes, violettes, blaues Ultramarin, und zwar von letzterem kieselarmes tiefblaues, hellblaues und kieselreiches blaues mit einer in das Violett spielenden Nüance. Die blauen Ultramarine sind die technisch wertvollsten; das grüne Ultramarin nimmt den niedrigsten Rang ein wegen Mangel an Glanz und Farbe. Man benutzt es als ordinäre Tünchfarbe, seltener schon als Tapetenfarbe. Es steht an Schönheit der Nüance den meisten Kupferfarben weit nach. Was das weifse Ultramarin anbetrifft, so kann man dasselbe als Muttersubstanz aller anderen Ultramarinsorten betrachten, da diese sämtlich durch chemische Umwandlung daraus hervorgehen. Es ist als fest bewiesen anzusehen, dafs der Bildung des blauen Ultramarins stets die Entstehung einer Verbindung vorausgeht, welche in reinster Farbe weifs ist, RITTER's weifses Ultramarin, von KNAPP als Ultramarinmutter bezeichnet, und dafs diese erste weifse Substanz durch andere Prozesse ins Grüne und dann ins Blaue übergeht.

Das violette Ultramarin, von der Nürnberger Ultramarinfabrik hergestellt, bleibt an Reinheit und Lebhaftigkeit der Farbe weit hinter dem blauen Ultramarin zurück. Es wird durch Einwirkung chemischer Agenzien (Säuren oder Salze, welche bei hoher Temperatur Säuren abgeben) auf das fertige blaue Ultramarin gewonnen. Das von BÜCHNER in Pfungstadt, dargestellte rote Ultramarin steht an Feuer hinter dem Nürnberger violetten Ultramarin; es wird aus dem kieselreichen blauen Ultramarin erhalten, wenn die Erhitzung desselben vorzeitig unterbrochen wird.

So verschieden nun auch diese Farbstoffe ihrem äufseren Ansehen nach sind, haben sie die Eigenschaft gemein, bei der Behandlung mit Säuren oder sauer reagierenden Salzen, z. B. Alaun, bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und dadurch in ihrer Farbe verändert zu werden. Die kieselarmen blauen und grünen Ultramarine werden durch saure Substanzen momentan entfärbt, während bei den kieselreichen rötlichen Farbstoffen die Entfärbung successive vor sich geht, unter Annahme verschiedener Farbentöne.

Dieses Verhalten der Ultramarinsorten gegen Säuren, besonders gegen Alaun, ist für den Wert derselben von Wichtigkeit. Beim Blauen von Papier bedient man sich häufig des Alauns als Bindemittel, und kann in diesem Falle nur ein gegen Säuren widerstandsfähiges Ultramarin Verwendung finden. Das in neuerer Zeit in den Handel kommende „säurefeste Ultramarin" hat seine Bezeichnung von seinem Verhalten zu Alaun bekommen.

Über die Konstitution des Ultramarins gehen die Ansichten auseinander. Einige sehen als Grundbestandteile desselben Natrium-Aluminiumsilikat und Schwefelnatrium (zu denen nach RITTER noch Natriumhyposulfit tritt) an, andere stellen wieder andere Verbindungen dafür hin. Nach KNAPPE und EBEL sind die Bedingungen für die Überführung der Ultramarinmutter in Blau die folgenden: 1. Die Gewichtsverhältnisse der Mischungsbestandteile sind nicht festbestimmte, sie lassen vielmehr Verschiebungen in weitem Spielraume zu. 2. Thonerde sowohl, als auch Kieselerde müssen durch den Glühprozefs in den Zustand der Aufschliefsung gebracht werden. 3. Der Zusatz von Soda mufs so grofs sein, dafs sich neben dem durch Aufschliefsung entstehenden Silikate auch hinreichend Na_2S bildet. 4. Die Ultramarinmutter mufs einer reichlichen Entwicklung von Schwefelwasserstoff fähig sein. 5. Die Sauerstoffverbindungen des Schwefels sind keine integrierenden Bestandteile des blauen Ultramarins. 6. eine Bildung von Schwefelammonium findet nicht statt. 7. die Mischungsbestandteile müssen sehr fein sein und so innig gemengt werden, als irgend möglich, um ein homogenes Produkt zu bekommen. 8. Die Bildung der Ultramarinmutter findet erst durch stundenlang fortgesetztes Glühen statt. 9. Die Umwandlung der Ultramarinmutter in Blau erfolgt durch Einwirkung von Säureanhydriden bei einer mäfsigen Glühhitze.

Die letzte Folgerung ist von grofser Bedeutung, denn es wird dadurch bewiesen, dafs die beim Verbrennen des Schwefels entstehende schweflige Säure keineswegs das ausschliefslich Wirksame beim Blaubrennen ist, sondern dafs alle anderen Säureanhydride auch im Stande sind, das Blaubrennen zu vollenden. (Pharm. Handelsbl. [Suppl. d. Pharm. Ztg.] 1885. Nr. 5. 9.)

Fr. Knapp, *Ultramarinblau aus Kieselerde (ohne Thonerde) auf feurigem Wege.* I. Es gelang dem Vf. in keiner Weise, nach der von GMELIN gegebenen Vorschrift (GME-

LIN, Handbuch der Chemie 4. Aufl. **2**. 425) ein der Ultramarinmutter ähnliches Produkt zu erzielen, welches sich mit Säureanhydriden blau rösten läfst. Ebenso wenig gelang es mit der von RICKMANN (Ber. Chem. Ges. **11**. 2013) gegebenen (sehr ungenügenden) Vorschrift, wonach man „ein Gemenge von NaS_2 und Na_2SiO_3" glühen soll. Dadurch soll nun, wie der Vf. am Schlusse seiner Arbeit besonders hervorhebt, nicht gesagt sein, dafs Ultramarinblau mit blofser Kieselerde, ohne Thonerde, durch Glühen der betreffenden Gemische und nachheriges Rösten gar nicht existiere, wohl aber, dafs seine Bildung von einer Menge von Umständen und Bedingungen abhängt, welche die betreffenden Autoren nicht erkannt, also auch nicht angegeben haben, von denen nichtsdestoweniger das Gelingen des Präparates nach Vorschrift ganz und gar abhängt. (Journ. pr. Chem. **31**. 154 bis 163. März. [Febr.] Braunschweig.)

H. Moissan, *Über das Kaliumchromcyanür und über die Chromcyanwasserstoffsäure.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **4**. 136—44. Jan.; C.-Bl. 1882. 229.)

4. Organische Chemie.

E. Duvillier, *Über Diäthylamido-α-Buttersäure.* In einer früheren Arbeit (**79**. 309) hat der Vf. seine Untersuchungen über einige Amidoderivate der normalen Buttersäure: Methyl-, Äthyl- und Phenylamido-α-Buttersäure mitgeteilt. Seitdem hat er auch die Diäthylamido-α-Buttersäure dargestellt, welche den Gegenstand der vorliegenden Mitteilung bildet.

Um dieselbe darzustellen, läfst man Brom-α-Buttersäure (1 Mol.) auf eine wässerige konzentrierte Lösung von Diäthylamin (3 Mol.) einwirken. Man mufs Sorge tragen, die Säure langsam der Base zuzusetzen, um eine zu starke Temperaturerhöhung zu vermeiden. Die Reaktion verläuft dann folgendermafsen:

$$\underset{\text{Brombuttersäure}}{CH_3.CH_2.CHBr.COOH} + 2\underset{\text{Diäthylamin}}{[NH(C_2H_5)_2]} = \underset{\text{Diäthylamido-α-Buttersäure}}{CH_3.CH_2.CHN(C_2H_5)_2.COOH} + \underset{\text{Diäthylaminbromhydrat}}{NH(C_2H_5)_2.HBr}$$

Um die Reaktion zu beendigen, mufs man 8—10 Stunden lang in einem Apparate mit Rückflufskühler zum Sieden erhitzen; dann setzt man Barytwasser in geringem Überschusse zu, um das Diäthylaminsalz zu zersetzen, verjagt die Base durch Sieden, fällt die Schwefelsäure genau durch Baryt, behandelt mit Silberoxyd, filtriert, beseitigt das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff und konzentriert bis zur Sirupdicke. Man erhält auf diese Weise unreine Diäthylamido-α-Buttersäure.

In diesem Zustande bildet sie einen in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslichen Sirup. Durch Äther wird die konzentrierte alkoholische Lösung in Form eines Öles gefällt.

Zur Reinigung der Säure digeriert man sie einige Stunden lang bei ungefähr 60° mit einem grofsen Überschusse von in Wasser suspendiertem Kupferhydrat und dampft die Lösung im Wasserbade ein, bis sich auf der Oberfläche eine Haut bildet. Beim Abkühlen scheidet sich ein Salz in schlecht ausgebildeten dunkelviolettroten Krystallen ab, welches man durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser reinigt. Aus diesem Salze läfst sich die Diäthylamido-α-Buttersäure leicht rein erhalten, wenn man es durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung bis zur Sirupdicke eindampft. Der Sirup geht im Exsiccator über Schwefelsäure schliefslich in eine krystallinische Substanz über.

Die Diäthylamido-α-Buttersäure ist ein fester krystallinischer, in Wasser aufserordentlich leicht, in absolutem Alkohol weniger leicht und in Äther sehr wenig löslicher Körper; sie wird durch Äther aus konzentrierter alkoholischer Lösung in Form eines Öles abgeschieden. Sie ist sehr zerfliefslich. Ihre konzentrierte Lösung giebt beim Erhitzen im Wasserbade etwas Säure ab, welche sich als Rauch verflüchtigt, ebenso wie es bei den konzentrierten Lösungen der Methyl- und Äthyloxaminsäure geschieht. Wird sie vorsichtig erwärmt, so schmilzt sie bei 135° und sublimiert ein wenig; bei höherer Temperatur destilliert sie über und hinterläfst einen kohligen Rückstand.

Die Säure bildet, wie oben erwähnt, ein dunkelviolettrotes Kupfersalz, dessen Pulver fast weinrot erscheint. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Beide Lösungen sind schön violett gefärbt, ähnlich dem Methylviolett. (C. r. **100**. 860—62. [23.*] März.)

J. V. Janowsky, *Über die Reduktionsprodukte der Nitroazokörper und über Azonitrolsäuren.* Dinitroazobenzol; Nitroazobenzolnitrolsäure; Mononitroazobenzol. (Monh. **6**. 157—67. [22.*] Jan. Reichenberg.)

A. G. Green, *Über verschiedene Arten der Einwirkung von Zinkäthyl und seinen Homologen auf organische Verbindungen.* Überblickt man die vorliegende Litteratur über diesen Gegenstand, so lassen sich die Einwirkungen des Zinkäthyls auf organische Verbindungen in folgende Rubriken bringen.

I. *Einfache Ersetzung des Halogens* durch C_2H_5, z. B. bei der Einwirkung von $Zn(C_2H_5)_2$ auf Dichloräther, wobei $C_2H_5.O.C_2H_3(C_2H_5)_2$ entsteht (LIEBEN, Ann. **141**. 236; **148**. 180; vergleiche auch GALL, Ann. **147**. 126; HESSEL, Ann. **175**. 44; FRANKLAND und GRAHAM, Journ. Chem. Soc. 1880. 740; FRANKLAND und LOUIS, Journ. Chem. Soc. 1880. 742).

II. *Addition zu einer CO-Gruppe*, z. B. bei der Einwirkung auf Aldehyde (WAGNER, Ann. **181**. 261) wobei die Verbindung $CH_3.CH:\begin{matrix}OZnC_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$ entsteht, welche bei der Behandlung mit Wasser ZnO, C_2H_6 und Äthylmethylcarbinol giebt.

Die Reaktionen I und II treten wahrscheinlich successive ein, wenn Zinkäthyl auf Säurechloride einwirkt (PAWLOW, Ann. **188**. 104). So z. B. wird bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid die Verbindung $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}OZnCH_3\\Cl\end{matrix}$ gebildet (welche bei der Behandlung mit Wasser Aceton giebt), und bei längerer Einwirkung entsteht der Körper $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}OZnCH_3\\CH_3\end{matrix}$, welcher beim Behandeln mit Wasser in Trimethylcarbinol übergeht (s. auch POPOFF, KASAN, 1869, FREUND, Ann. **118**. 1; BUTLEROW, Zeitschr. f. Chem. 1863. 484; 1864. 385; 1865. 614).

III. Bei obigen Reaktionen kann eine isomere Umwandlung erfolgen; so haben BUTLEROW u. OSSOKIN (Ann. **144**. 43; **145**. 259) gezeigt, daß bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Äthylenjodhydrin ($CH_2J.CH_2OH$) ein sekundärer Butylalkohol $CH_3.CH(OH).C_2H_5$ entsteht, anstatt des primären $C_2H_5.CH_2.CH_2.OH$. Weitere Untersuchungen hierüber siehe WINOGRADOW (Ann. **191**. 125; KASCHIRSKY, Ber. Chem. Ges. **10**. 407; **11**. 986; BOGOMOLEZ, Ann. **209**. 70; s. ferner TSCHERBAKOW, Ber. Chem. Ges. **13**. 2405; **9**. 33. 77. 1601; **11**. 1939. 2153).

IV. Ersetzung von O durch $(C_2H_5)_2$ wie bei der Einwirkung von Zinkäthyl (oder Zink und Äthyljodid) auf Oxaläther wobei $(C_2H_5)_2:C.OC_2H_5$ | $O:C.OC_2H_5$ + ZnO entsteht (FRANKLAND und DUPPA, Ann. **135**. 25; **142**. 1).

V. *Ersetzung von* OC_2H_5 *durch* C_2H_5 wie bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Ameisenäther, wobei zuerst die Verbindung $C_2H_5.CH\!<\!\!\begin{matrix}OZnC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ entsteht, welche dann $C_2H_5.CH\!<\!\!\begin{matrix}OZnC_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$ und $Zn\!<\!\!\begin{matrix}OC_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$ giebt, und bei der Behandlung mit Wasser Diäthylcarbinol bildet (WAGNER und SAYTZEFF, Ann. **175**. 351); siehe ferner KANONNIKOW und SAYTZEFF (Ann. **175**. 374), FRANKLAND und DUPPA (s. o.); CLAUS, Ann. **141**. 228).

VI. Zu einer CO-Gruppe kann eine ZnC_2H_5-Gruppe und H unter Entwicklung von C_2H_4 addiert werden (GARZAROLLI-THURNLACKH, Ann. **210**. 63; **213**. 369; **223**. 149. 166). So giebt Zinkäthyl mit Chloral die Verbindung $CCl_3.CH_2.OZnC_2H_5$, welche durch Einwirkung von Wasser in Trichloräthylalkohol übergeht, $Zn(CH_3)_2$ wirkt dagegen normal, weil CH_3 nicht existieren kann.

VII. Es kann Cl durch ZnC_2H_5 ersetzt werden und dabei C_2H_5Cl entstehen. So wird Chlorbenzoeäther zu Benzoeäther reduziert, hierbei entsteht wahrscheinlich $C_6H_4\!<\!\!\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ZnC_2H_5\end{matrix}$ als intermediäres Produkt (s. o. TSCHERBAKOFF, Ber. Chem. Ges. **13**. 2405; WINOGRADOW, Ann. **191**. 125).

VIII. Ersetzung von H in einer OH-Gruppe durch ZnC_2H_5, wobei C_2H_6 entwickelt wird. So giebt z. B. Alkohol und Zinkmethyl $CH_3.OZnCH_3$ (s. BUTLEROW, Jahresber. 1864. 467; LADENBURG, Ann. **173**. 148).

IX. Ersetzung von zwei Atomen H in zwei Molekülen einer Amidoverbindung durch Zink. So geben Zinkäthyl und Anilin C_6H_6 und $\begin{matrix}C_6H_5.NH\\C_6H_5.NH\end{matrix}\!\!>\!Zn$ (FRANKLAND, Proc. Lond. Roy. Soc. **8**. 502).

X. Ersetzung von zwei Chloratomen in zwei Molekülen eines Sulfonchlorids durch Zink. So entstehen aus Zinkäthyl und Benzolsulfonchlorid C_2H_5Cl und $\begin{matrix}C_6H_5.SO_2\\C_6H_5.SO_2\end{matrix}\!\!>\!Zn$ (KALLE, Ann. **119**. 153).

XI. Bei einer Verbindung, welche eine CO-Gruppe und ein Halogen enthält, kann sich das Zinkäthyl zuerst selbst zu der CO-Gruppe addieren und dann ZnC_2H_5Cl abspalten, wobei ein Oxyd entsteht (MORLEY u. GREEN, Chem. News **51**. 46; Journ. Chem. Soc. 1885. 134).

XII. Es kann sich eine Diazoverbindung abspalten, welche zu jedem N-Atom $2Zn(C_2H_5)_2$ addiert unter Entwicklung von C_2H_6 und C_2H_4. So erhielten FRANKLAND u. LOUIS (Journ. Chem. Soc. 1880. 560) aus Azobenzol die Verbindung $C_6H_5.N\langle^{ZnC_2H_5}_{ZnC_2H_5}$, welche beim Behandeln mit Wasser Anilin giebt.

XIII. Das Zinkäthyl bildet ein Additonsprodukt mit einem Chinon. So erhielt JAPP aus Phenanthrenchinon die Verbindung $\begin{matrix}C_6H_4.C.OZnC_2H_5\\ |\quad\quad\|\\ C_6H_4.C.OC_2H_5\end{matrix}$, welche beim Behandeln mit Wasser $\begin{matrix}C_6H_4.C.OH\\ |\quad\quad\|\\ C_6H_4.C.OC_2H_5\end{matrix}$ giebt (Journ. Chem. Soc. 1879. 526; 1880. 408).

XIV. Das Zinkäthyl kann einfach als wasserentziehendes Mittel wirken wie $ZnCl_2$; PAWLOW erhielt durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Aceton Mesityloxyd und Phoron (Ann. **188**. 104).

XV. Das Zinkäthyl kann als polymerisierendes Mittel wirken, z. B. bei der Bildung von Kyaphenin $(C_7H_5N)_3$ aus Benzonitril (C_7H_5N), (FRANKLAND und EVANS, Journ. Chem. Soc. 1880. 563. FRANKLAND und TOMPKINS, l. c. 1880. 566). (Chem. N. **51**. 151—152. 27. [19.] März; Chemical and physical Soc., University College, London).

P. Griess und **G. H. Harrow**, *Über die Gegenwart von Cholin im Hopfen.* Die Vf. konnten Cholin, $C_2H_4(OH):N(CH_3)_3.OH$, aus Hopfen ausscheiden, indem sie ein konzentriertes Extrakt desselben mit Salzsäure ansäuerten und mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure versetzten. Der halbfeste Niederschlag, welcher aus einem Cholinsuperoxyd bestand, wurde mit Wasser ausgekocht, um das Jod zu vertreiben, und die Lösung des Cholinjodids mit Silberjodid behandelt. Das in der Lösung enthaltene unreine Cholin wurde in das Golddoppelchlorid verwandelt und letzteres umkrystallisiert. In dieser Weise erhielten die Vff. nicht mehr als 1,5 p. c. Cholin von Hopfen. Sie sehen es als nicht unwahrscheinlich an, dafs das Cholin in einer losen Verbindung Harz existiert, da sie fanden, dafs eine sehr verdünnte Lösung des ersten verhältnismäfsig grofse Mengen Hopfenharz löst, wodurch die Flüssigkeit einen intensiv bitteren Geschmack annimmt. Nach demselben Verfahren haben die Vff. auch Cholin aus dem Bier extrahiert. (Chem. N. **51**. 149. 27. [19.] März, London, Chem. Soc.)

Louis Henry, *Über die normalen Nitrile der Brenzweinsäure und Bernsteinsäure.* 1. Normales Brenzweinsäurenitril $CN-(CH_2)_3-CN$. — Vor neun Jahren wurde die normale Brenzweinsäure durch REBOUL bekannt und ist seitdem von verschiedenen Chemikern dargestellt und untersucht worden. Es ist eigentümlich, dafs dasjenige unmittelbare Produkt, welches der Ausgangspunkt ihrer Entstehung ist, nämlich das Trimethylencyanid $CN-(CH_2)_3-CN$ bis jetzt noch nicht bekannt ist. Es scheint bisher noch niemand versucht zu haben, dasselbe zu isolieren. Die Ursache hiervon scheint darin zu liegen, dafs man, gestützt auf die Eigenschaften des benachbarten Gliedes: *Dimethylencyanid*, $CN-(CN_2)_2-CN$ von der Annahme ausgegangen ist, dafs es nicht destillierbar sei. Dies ist aber, wie sich zeigen wird, ein Irrtum. Bei seinen Untersuchungen über die Oxaladipingruppe hatte Vf. die Veranlassung, die normale Brenzweinsäure darzustellen und dabei zugleich ihr Nitril zu studieren. Letzteres gewann er wie seine Vorgänger, aus Trimethylendibromid $C_3H_6Br_2$ und alkoholisches Cyankalium. Nach achtstündigem Erhitzen am Rückflufskühler war die Reaktion vollendet; reichliche Mengen Bromkalium hatten sich pulverförmig abgeschieden, und die alkoholische Flüssigkeit war nur schwach gelblich gefärbt. Man filtrierte dieselbe, destillierte den Alkohol ab, bis ein in die Flüssigkeit getauchtes Thermometer 160—165° anzeigte; durch eine wiederholte Filtration wurde das von neuem abgeschiedene Bromkalium beseitigt, und das Filtrat war nun fast völlig rein. Es ging bei der Destillation in einer Retorte zwischen 270° und 280° über. Die Ausbeute war sehr befriedigend und beträgt 80 p. c. der theoretischen Menge.

Das *normale Brenzweinsäurenitril* ist eine farblose, etwas dicke und klebrige Flüssigkeit ohne wahrnehmbaren Geruch, vollkommen klar, von bitterem und zugleich süfsem Geschmack. Spezifisches Gewicht 0,9961 bei 11°. Es ist in Wasser löslich und die Lösung wird durch Kali zersetzt, indem sich ein aufschwimmendes Öl abscheidet; das Nitril löst sich weit leichter in Alkohol und Chloroform, ist aber unlöslich in Äther und Schwefelkohlenstoff. Es ist sehr schwer zum Erstarren zu bringen und bleibt in einer

Kältemischung von —23° noch flüssig. Bei gewöhnlichem Druck siedet es konstant und regelmäßig bei 274°, ohne wahrnehmbare Zersetzung. Es verbindet sich nach Art der Nitrile mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure und giebt damit ein krystallinisches Produkt. Es löst sich leicht in rauchender Salzsäure. Nach einiger Zeit tritt eine lebhafte Reaktion ein, die Masse erhitzt sich beträchtlich, und es bildet sich eine bedeutende Abscheidung von Ammoniumchlorid. Nach Verjagung der überschüssigen Salzsäure läßt sich aus der festen Masse durch Äther leicht die gebildete Brenzweinsäure extrahieren.

Dem normalen Pentan $CH_3—(CH_2)_3—CH_3$, welches bei 37° siedet, entsprechen zwei Nitrile:

a. Das *normale Valeronitril* $CH_3—(CH_2)_3—CN$, Siedep.: 140—141°, und

b. das *normale Brenzweinsäurenitril* $CN—(CH_2)_3—CN$, Siedep.: 274°.

Man sieht hieraus, wie stark die successive Vertretung von H_2 durch N die Flüchtigkeit der ursprünglichen Verbindung beeinflußt.

Das Isomere des Trimethylennitrils, das Propylencyanid, $CH_3—CH(CN)—CH_2—CN$, ist schon vor mehreren Jahren, besonders von Pinner studiert worden. Es ist eine farblose, in schönen, durchsichtigen Prismen krystallisierende, bei 12° schmelzende und bei 252—254° siedende Substanz. Die Flüchtigkeitsverhältnisse, welche zwischen den Propylen- und Trimethylenderivaten bestehen, sind also in den entsprechenden Nitrilen erhalten geblieben:

$CH_2—CN$ (Siedep. 274°)	CH_2Br (Siedep. 162—163°)	$CH_2—CO(OC_2H_5)$ (Siedep. 237°)
$(CH_2)_2$	$(CH_2)_2$	$(CH_2)_2$
$CH_2—CN$	CH_2Br	$CH_2—CO(OC_2H_5)$
$CH_2—CN$ (Siedep. 254°)	CH_2Br (Siedep. 141—142°)	$CH_2—CO(OC_2H_5)$ (Siedep. 218°)
$CH—CN$	$CHBr$	$CH—CO(OC_2H_5)$
CH_2	CH_2	CH_2
Differenz 20°	Differenz gegen 20°	Differenz 19°.

2. *Normales Bernsteinsäurenitril*, $CN—(CH_2)_2—CN$. Die neuesten Angaben über die Darstellung und die Eigenschaften des Bernsteinsäurenitrils rühren von Norton und Tscherniak her. Nach langen und mühseligen Operationen erhielten sie eine Ausbeute von 23 p. c. der ganzen Menge. Die Ursache des mangelhaften Erfolges liegt in der Natur des angewendeten Cyankaliums. Die genannten Chemiker haben das gewöhnliche Cyankalium, welches etwa 90 p. c. Cyanid enthielt, angewendet. Der Vf. ist zu weit besseren Resultaten gekommen, indem er statt dessen reines und desaggregiertes Cyankalium, welches Cyanwasserstoffsäure enthielt, anwendete. Nach achtstündigem Erhitzen eines Gemenges von solchem Cyankalium $(C_2H_4)Br_2$ im geringen Überschusse und dem vierfachen Gewichte von 85 p. c. Alkohol ist die Reaktion vollendet. Das reichlich gebildete Bromkalium bleibt pulverförmig. Die filtrierte Flüssigkeit ist schwach braun gefärbt. Man verjagt den Alkohol und destilliert so lange, bis das in die Flüssigkeit tauchende Thermometer 140° zeigt. Die durch Abkühlung erstarrte Masse wird mit Chloroform aufgenommen, worin sich nur das Nitril löst, während der braune Rückstand ungelöst bleibt. Nach Verjagung des Chloroforms bleibt das Nitril zurück, welches bald erstarrt. Statt 40 g Nitril, welche theoretisch aus 94 g Äthylenbromid entstehen müßten, erhielt Vf. nur 33 g, also eine Ausbeute von 82 p. c. Dieses rohe Nitril geht beim Destillieren aus einer kleinen Retorte fast ganz zwischen 260 und 270° über und hinterläßt nur einen geringen kohligen Rückstand.

Das vollkommen reine Äthylencyanid ist, wie bereits Norton und Tscherniak angegeben haben, fest, in Wasser, Alkohol und Chloroform löslich, in Äther und Schwefelkohlenstoff unlöslich oder sehr wenig löslich. Es schmilzt bei 51—52° und siedet unter gewöhnlichem Drucke bei 265—267°. Norton und Tscherniak beschreiben es als eine vollkommen amorphe Masse.

Der Vf. dagegen erhielt eine glasige, aus sehr feinen Dendriten bestehende Masse. Um sich von der krystallinischen Natur des Produktes zu überzeugen, braucht man es nur im Momente der Erstarrung zu beobachten. Es bilden sich an der Wand des Gefäßes krystallinische Arboreszenzen, welche rasch wachsen und die ganze Masse erfüllen.

Ebenso wie die gewöhnliche Brenzweinsäure dem Typus der normalen Bernsteinsäure, deren Methylderivat sie ist, angehört, ebenso gehört das Brenzweinsäurenitril oder Propylencyanid dem Typus des Bernsteinsäurenitrils zu, welches ein fester Körper ist.

Aus den vorstehenden Untersuchungen folgt, dafs in der Oxaladipingruppe in bezug der Schmelzbarkeit dieselben Relationen zwischen den Nitrilen bestehen, wie zwischen den Säuren selbst; beim Übergange eines paaren Gliedes zu einem unpaaren nimmt die Schmelzbarkeit zu. (C. r. **100**. 742—45. [9*.] März.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Clifford Richardson, *Über die chemische Zusammensetzung von Weizen- und Roggensamen und deren Abhängigkeit vom Boden.* Die Arbeit enthält zahlreiche Analysen amerikanischer und anderer Weizen- und Roggensorten. Es ist in den Samen bestimmt worden: das Wasser, die Asche, das Fett, die Kohlehydrate, die Holzfaser und die Eiweifskörper. (Amer. Chem. Journ. **6**. 302—17.)

C. Timiriazeff, *Chemische und physiologische Wirkung des Lichtes auf das Chlorophyll.* DUMAS und BOUSSINGAULT haben zuerst in ihrem Werke (Essai de statique chimique des êtres organisés, p. 24) die physiologische Wirkung des Lichtes auf die lebenden Gewächse mit der chemischen Wirkung desselben beim DAGUERRE'schen Prozesse verglichen. Einige Jahre später hat HELMHOLTZ (Über die Wechselwirkung der Naturkräfte 1854 p. 127) ähnliche Gedanken ausgesprochen. Diese Ansicht mufste indes unhaltbar erscheinen, nachdem DAUBENY und W. DRAPER gezeigt hatten, dafs die Zersetzung der Kohlensäure in der Pflanze durch eine andere Strahlengruppe bewirkt wird, als die rein chemischen Zersetzungen bei dem genannten Prozesse, bis durch die neueren Fortschritte in der Pflanzenphysiologie und die photochemischen Untersuchungen über die Rolle der Sensibilisatoren abermals eine Analogie zwischen den physiologischen Erscheinungen innerhalb des Pflanzengewebes und den photographischen Prozessen wahrscheinlich gemacht worden ist.

Da die Zersetzung der Kohlensäure in Beziehung zur elektiven Absorption des Chlorophylls steht und das letztere, wie E. BECQUEREL gezeigt hat, eine sensibilisierende Wirkung auf Silbersalze ausübt, so erscheint die Annahme gerechtfertigt, dafs die physiologische Rolle des Chlorophylls zum Teil wenigstens mit der eines Sensibilisators zu vergleichen ist. Die Bedeutung einer Substanz, welche als Sensibilisator wirkt, besteht nicht allein darin, dafs sie gewisse Lichtstrahlen absorbiert, sondern auch selbst durch eben diese Strahlen eine Zersetzung erleidet (ABNEY). Die Färbung des Chlorophylls unter dem Einflusse des Lichts ist eine seit SENEBIER bekannte Thatsache, allein die Physiologen schreiben diese Wirkung nicht sowohl den vom Chlorophyll absorbierten Strahlen, als vielmehr den gelben Strahlen zu, welche nur sehr wenig davon absorbiert werden. Obgleich diese Ansicht im Widerspruche mit Thatsachen steht, welche schon vor langer Zeit von HERSCHEL und W. DRAPER und in neuerer Zeit wieder durch DEMENTIEFF (1876) konstatiert sind, so erschien es dem Vf. doch von Wichtigkeit, diese für die Funktion des Chlorophylls so wichtige Frage von neuem einer Prüfung zu unterwerfen. Die folgenden Versuche sind im Juli und August 1883 ausgeführt worden.

Um die Fehlerquellen, welche in der Ungleichmäfsigkeit der Dispersion innerhalb des prismatischen Spektrums liegen, zu vermeiden und zugleich über ein möglichst intensives Licht zu verfügen, hat der Vf. die von PAUL BERT vorgeschlagene Methode angewendet, welche darin besteht, das zuvor durch ein Prisma zerstreute Licht wieder zusammenzusetzen (C. r. 1878. 697). Er bediente sich zu diesem Zwecke eines Apparates, welcher aus einer Cylinderlinse und einem Prisma mit kleinem Brechungswinkel besteht, und der gewöhnlich zu den Versuchen über die Komplementärfarben benutzt wird. Diese Einrichtung erlaubt, zwei vergleichende Versuche auf einmal auszuführen. Die beiden fokalen Bilder der Komplementärfarben wurden bald auf kleine mit 30 p. c. kohlensaurem Wasser und einem kleinen Zweig von Ellodea gefüllte Probiergläschen und bald auf eine Glasplatte geworfen, welche mit einer mit etwas Chlorophyll versetzten Kollodiumschicht bedeckt war. Zehn Minuten genügten im allgemeinen, um einerseits eine genügende, durch die Pflanze entwickelte Menge Gas und andererseits eine photographische Wirkung der beiden Bilder auf die sensible Chlorophyllschicht zu erhalten. Um die Menge des durch die Pflanze entwickelten Sauerstoffes zu bestimmen, bediente sich der Vf. einer neuen Methode, welche er als *Mikroeudiometrie* bezeichnet. Er behält sich eine genaue Beschreibung derselben vor und giebt in der vorliegenden Arbeit nur die dadurch erhaltenen hauptsächlichsten Resultate.

Wenn das Spektrum in zwei gleiche Teile geteilt war, und die beiden Bilder demgemäfs gelb und blau gefärbt erschienen, so stimmten die physiologische und die photographische Wirkung vollständig miteinander überein. Das Maximum der Wirkung fand sich in beiden Fällen im Gelb, während der Effekt des blauen Lichtes kaum wahrnehmbar war.

Wurden die blauen Strahlen des Spektrums durch ein Stückchen Stanniol abgefangen und der am wenigsten brechbare Teil des Spektrums wieder zu zwei gleichen Bildern, ein rotes und ein gelblichgrünes, vereinigt, so war der Erfolg derselbe: die physiologische und physikalische Wirkung erreichten beide ihr Maximum im Rot.

Erzeugte man endlich durch geeignete Benutzung des Apparates ein grünlichgelbes und ein violettes Bild, so enthielt letzteres fast alle Strahlen, welche durch das Chlorophyll absorbiert werden, während das erstere nur grünes Licht enthält, welches durch die Vegetabilien reflektiert wird. Das Resultat war leicht vorauszusehen. Die beiden Maxima fanden sich in dem violetten Bild.

Hiernach läfst sich die Funktion des Chlorophylls folgendermafsen charakterisieren.

1. Das Chlorophyll wirkt nach Art eines Sensibilisators, indem es eine Zersetzung erleidet und die Zersetzung der Kohlensäure in den Regionen des Spektrums bewirkt, welche es absorbiert.

2. Die verschiedenen durch das Chlorophyll absorbierten Strahlen wirken in sehr verschiedenem Grade zersetzend; das Maximum der Zersetzung coincidiert in frappanter Weise mit dem Maximum der Energie in dem normalen Spektrum. Geht man von dieser Verteilung der Energie in dem normalen Spektrum aus, so gelangt man zu dem Schlufs, dafs es weniger die Geschwindigkeit, als vielmehr die Amplitude der Schwingungen ist, welche die Erschütterung des Kohlensäuremoleküls bewirkt, die dann zur Dissociation desselben führt. Es sind genau die Strahlen mit gröfster Amplitude, welche durch das Chlorophyll am energischsten absorbiert und in chemische Arbeit umgesetzt werden.

3. Die chemische Wirkung des Lichts in der photographischen Kammer kann seiner physiologischen Wirkung in den lebenden Gewächsen ganz analog sein, unter der Bedingung dafs die lichtempfindliche Substanz in beiden Fällen identische Absorptionserscheinungen bewirkt, und dafs es in beiden Fällen das Chlorophyll ist. (C. r. **100**. 851—54. [23*.] März.)

Carl Eser, *Einfluſs der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Bodens auf seine Verdunstung.* (Forsch. auf dem Gebiete der Agrikulturphysik **7**, 1; Naturf. **18**. 113—15.)

H. Hellriegel, *Über das Verhalten des Bodens zum Wasser.* Da der trockne Boden die Fähigkeit besitzt, gasförmiges Wasser zu verdichten und zu absorbieren, war die Frage von Interesse, ob der hierdurch zu erlangende Gewinn an Bodenfeuchtigkeit so bedeutend werden kann, dafs er einen merklichen Einfluſs auf die Vegetation auszuüben vermag. Der Vf. stellte zur Entscheidung derselben folgenden Versuch an.

Zwei 8 cm hohe und 5 cm weite, genau gleiche Glascylinder wurden am unteren Ende mit einem Stück feiner Leinwand zugebunden, welches noch durch eine Glasplatte bedeckt werden konnte, wodurch der Boden als undurchlässig, oder nach Abnehmen der Glasplatte als durchlässig zu gebrauchen war. Der Cylinder wurde mit lufttrockener, feingesiebter Gartenerde gefüllt; im Cylinder *A* war die Erde lose eingefüllt, durch Schütteln und leises Aufstofsen die Bildung von Hohlräumen verhindert und die Oberfläche durch leises Festdrücken geebnet; im Cylinder *B* wurde die gleiche Menge Erde angefeuchtet fest eingestampft. In *A* betrug die Höhe der Bodenschicht 77 mm, in *B* dagegen nur 67 mm. Beide wurden im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz ausgetrocknet und dann unter eine Glasglocke über eine mit Wasser gefüllte Schale gestellt. Die Temperatur innerhalb des feuchten Raumes wurde durch ein Thermometer bestimmt und die Menge des absorbierten Wasserdampfes durch Wägen der beiden Cylinder gemessen.

Die Beobachtungen zeigten, dafs die Absorption des Wasserdampfes durch vollkommen trockenen Boden in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre anfangs eine sehr energische und schnelle ist, dafs sie bald geringer wird und nach einiger Zeit zu einem Minimum herabsinkt. Ungefähr die Hälfte des Wassers, welches die Cylinder in 700 Stunden absorbierten, nahmen sie in den ersten 100 Stunden auf; nach 150 Stunden betrug die Menge $2^1/_2$—3 g, in den letzten 200 Stunden wurden nur 0,33 g aufgenommen. Das Maximum der Absorption erfolgt aber nur im vollständig gesättigten Raume; die Luft hat aber im Durchschnitt nur 70—75 p. c. Feuchtigkeit, so dafs der Boden im Freien niemals soviel gasförmiges Wasser aufnehmen wird, wie im Experiment.

Wurde unter die Glocke eine Schale mit Chlorcalcium gestellt, so war die Luft getrocknet, und die Cylinder konnten abwechselnd bald in eine dampfgesättigte, bald in eine trockne Atmosphäre gesetzt werden. Der Boden verlor dabei innerhalb 24—48 Stunden immer mehr Wasser, als er in derselben Zeit aufnahm; er gab also einen Teil des absorbierten Wasserdampfes leicht wieder ab. Die Differenz zwischen Aufnahme und Abgabe wurde immer kleiner, bis sich schliefslich Gleichgewicht herstellte. Unter diesen Bedingungen haben die Cylinder nicht mehr als $2^1/_2$—3 g Wasser dauernd festgehalten; dies entspricht $3^1/_4$—4 p. c. der wasserhaltenden Kraft dieses Bodens. Da sich nun herausge-

stellt hat, daſs in einem Boden, der 5 p. c. seiner wasserhaltenden Kraft Feuchtigkeit enthält, das Pflanzenleben ganz unmöglich ist, so kann man der Absorptionskraft des trocknen Bodens für Wassergas eine Bedeutung für die Pflanzenvegetation nicht beilegen.

Der einzige Ersatz für das von den Pflanzen transpirierte Wasser wird vielmehr in letzter Instanz von dem Regen geschaffen. Der während der Vegetationszeit fallende Regen reicht aber in einzelnen Jahren für die Bedürfnisse einer Mittelernte nicht aus, auſserdem fällt er in sehr wechselnder Stärke und höchst unregelmäſsigen Zwischenräumen, so daſs dem Boden als Sammler und Verteiler des Regens für den Ausfall der Ernte eine sehr wichtige Rolle zukommt. Der Vf. hat daher diese Eigenschaft des Bodens durch mehrere Versuchsreihen näher untersucht.

Zwölf Lampencylinder, deren engere Öffnung mit groſsmaschiger Gaze unterbunden, war, wurden teils mit lehmigem, humushaltigem Sand, teils mit feinem, lehmigem Sand ohne Humus, teils mit gröberem Diluvialsand gefüllt und ziemlich fest gedrückt. Die Cylinder konnten nun aufeinander gestellt und zu beliebig hohen Säulen kombiniert werden. Es wurden drei solcher Säulen aus je vier Cylindern zusammengestellt. Säule I enthält oben drei Cylinder mit Ackerkrume und 1 mit lehmigem Sand; Säule II drei Cylinder von lehmigem Sand, unten einen Sandcylinder; Säule III bestand aus vier Sandcylindern. Die Säulen wurden mehrere Male mit Wasser begossen und die Verteilung desselben im Boden beobachtet. 20,5 ccm Wasser entsprachen für die betreffenden Oberflächen einem Regenfall von 40 mm.

Nach der ersten Wasserzufuhr war die Verteilung im Sande nach fünf Tagen bis zu einer Tiefe von 60 cm, im lehmigen Sande erst nach zehn Tagen bis nur 40 cm Tiefe erfolgt. Die Verteilung eines zweiten Regenfalls war in jeder der drei Bodensäulen verschieden. In dem Sande der Säule III war die Feuchtigkeit schon nach 48 Stunden bis zum Grunde gedrungen. In den beiden Säulen I und II vollzogen sich die Wanderungen viel langsamer; in letzterer war sie erst nach zwölf, in ersterer sogar erst nach neunzehn Tagen zu Ende. Der humuslose, lehmige Sand in der Säule I, wo er den Untergrund bildete, entzog der darüberliegenden Ackerkrume energisch Wasser, während er als Hauptschicht der Säule II an den unter ihm liegenden, grobkörnigen Sand nichts abgab. Ein dritter Regen von 40 mm zog wieder in den Sand sofort ein, in der Ackerkrume brauchte er dazu 24 Stunden und in dem lehmigen Sande war das Wasser erst nach vier Tagen vollständig von der Oberfläche verschwunden. Wurde nach einigen Tagen die Sandsäule mit Wasser begossen, so floſs dasselbe nach kurzem unten wieder ab, ein Zeichen, daſs die Kapazität des Sandes nun überschritten war. Säule I erhielt als vierten Regen die doppelte Menge Wasser, welches noch vollständig festgehalten wurde, erst bei einem fünften Regen von wieder 40 mm lief Wasser durch den Boden ab. Säule II wurden nochmal dieselben Wassermengen zugeführt, ohne daſs etwas abfloſs, aber die Feuchtigkeit drang bereits energisch in den untersten, mit Sand gefüllten Cylinder, ein Beweis, daſs die Sättigung schon nahe war.

Diese Erscheinungen entsprechen ganz dem Verhalten von Kapillarröhren; je enger die Hohlräume, desto energischer wird die Flüssigkeit gehoben und festgehalten. Lagern Bodenschichten von verschieden feinem Korn unmittelbar aufeinander, so wird der feinkörnigste die höchste Kapazität haben und den anderen einen Teil der Feuchtigkeit entziehen.

Als nach Beendigung des Versuches die drei Säulen auseinandergenommen und in den einzelnen Cylindern die wasserhaltende Kraft des Bodens bestimmt wurde, zeigte die Ackerkrume im Mittel 20,5, der lehmige Sand 23,3 und der Sand 19,3 p. c. Wasser. Wurden dann die vier Cylinder mit Sand, welche einzeln 19 p. c. Wasser festhielten, wieder zur Säule zusammengestellt, so floſs das Wasser stromweise ab, bis die drei obersten Cylinder 6—9 p. c., der unterste 16 p. c. Wasser enthielt. Die weiten Kapillarräume des grobkörnigen Sandes können nur niedrige Wassersäulen tragen und festhalten.

Ganz entsprechend dem eben geschilderten verhielt sich eine Säule aus sechs Cylindern, oben zwei mit Ackerkrume, in der Mitte zwei Cylinder mit lehmigem, feinem Sand unten zwei Cylinder mit grobem Sande; 200 mm Regen drangen nur bis zum Boden des vierten Cylinders, als dann weiter 40 mm Regen dazu kamen, floſs Wasser unten ab. (Beiträge der naturwissensch. Grundlagen des Ackerbaues 1883; C.-Bl. f. Agrikulturchemie **14.** 840; Naturf. **18.** 133—34.)

E. Wollny, *Untersuchungen über den Einfluſs der Unkräuter auf das Wachstum der Kulturpflanzen.* (Forsch. auf d. Gebiete der Agrikulturphys. 1884. 342; SCHRIBLER's N. Z. **14.** 141—46.)

P. Vieth, *Über die Zusammensetzung von Stutenmilch und Kumis.* (Landw. Vers.-Stat. **31.** 355—66.)

R. H. Chittenden und **Geo W. Cummins**, *Über die relative Verdaulichkeit von Fischfleisch im Magensafte.* (Amer. Chem. Journ. **6**. 318—32. Sheffield's Labor. von Yale College.)

Friedrich Emich, *Über das Verhalten der Gallensäuren zu Leim und Leimpepton.* Die Gallensäuren verhalten sich im allgemeinen zu Leim und Eiweifs, sowie zu deren Peptonen analog: erstere werden quantitativ gefällt, letztere gar nicht (MALY u. EMICH **33**. 312). Die physiologische Bedeutung dieses Unterschiedes für das Verhalten der Eiweifskörper im Darme ist in der Abhandlung über das Verhalten der Gallensäuren zu Eiweifs und Peptonen hervorgehoben worden; ganz dasselbe gilt nun auch vom Leim und seinem Verdauungsprodukte. Die Niederschläge sind in alkalischen Flüssigkeiten und gewissen Salzen (von welchen manche im Blutserum vorkommen) löslich. Von den Rindsgallensäuren kommt nur die Taurocholsäure in betracht, Glykocholsäure fällt Leim (wie Eiweifs) nicht. Die Fällungen sind keineswegs als chemische Verbindungen aufzufassen, denn ihre Zusammensetzung ist sehr wechselnd. Die Leimniederschläge enthalten übrigens mehr Gallensäure, als die Eiweifsfällungen. (Monatsh. **6**. 95—102. Mitte März.)

Rochefontaine und **Oechsner de Koninck**, *Physiologische Wirkung des β-Collidinhexahydrürs oder Isocicutins.* (C. r. **100**. 806—8. [16.*] März.)

Friedrich Emich, *Zur Selbstreinigung natürlicher Wässer.* Der Vf. hat Versuche ausgeführt über das Verhalten des Wassers beim Stehenlassen an der Luft und beim Schütteln mit der Luft, ferner Versuche mit sterilisiertem Wasser und Versuche über das Verhalten der Wässer bei Einwirkung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd. Es hat sich gezeigt, dafs beim Stehenlassen und beim Schütteln mit Luft eine Selbstreinigung, d. h. eine Veränderung der in einem Wasser enthaltenen organischen und anorganischen Verunreinigungen nur dort eingetreten ist, wo dasselbe nicht durch Kochen sterilisiert und beim Aufbewahren gegen das Eindringen von Keimen geschützt worden war. Wenn dagegen ein sterilisiertes Wasser nachträglich der Luft frei ausgesetzt oder durch gewöhnliches Wasser infiziert wird, so erleidet es ganz dieselben Veränderungen, wie die an der Luft stehen gelassenen Wässer: die Oxydierbarkeit und der NH_3-Gehalt nehmen ab, und salpetrige, resp. Salpetersäure werden gebildet. Also dort, wo die Entwicklung von Organismen unmöglich gemacht wird, dort ist auch eine Selbstreinigung unmöglich; umgekehrt ist daraus zu schliefsen, dafs diese von jener abhängig ist.

Dafs sich die nicht sterilisierten, geschüttelten Wässer ähnlich wie die nicht geschüttelten verhalten haben, widerspricht dieser Erklärung nicht. HORWARTH hat allerdings gezeigt (Jahresb. f. Tierchem. **8**. 380), dafs durch eine heftige und verhältnismäfsig lange (48 Stunden) andauernde Schüttelbewegung Bakterien die Entwicklungsfähigkeit benommen werden kann, aber bei des Vf's. Versuchen wurde das Schütteln nach sechs bis acht Stunden immer wieder bis zum nächsten Tage unterbrochen, wobei die betreffenden Organismen ihre Lebensthätigkeit gewifs ungestört fortsetzen konnten.

Eine direkte Oxydation durch den Luftsauerstoff findet bestimmt nicht statt: Ozon und Wasserstoffhyperoxyd mögen bei dem sich im Haushalte der Natur abspielenden Reinigungsprozesse vielleicht mitwirken, jedenfalls spielen sie aber nur eine untergeordnete Rolle.

Auf die Natur jener Organismen einzugehen, lag dieser Arbeit gänzlich ferne, und sicherlich ist es auch nicht die eine oder die andere Spezies, welche die Selbstreinigung bewirkt, sondern es dürfte je nach dem Grade der Verunreinigung, vielleicht nach Temperatur und Luftzutritt, nach schneller oder geringerer Strömung und vielen anderen Umständen die Art dieser Lebewesen wechseln, wie man einen solchen Wechsel auch schon vielfach in einem und demselben Wasserlaufe in den verschiedenen Stadien seiner Verunreinigung beobachtet hat. Immer handelt es sich hierbei doch nur um die Überführung von hoch zusammengesetzten Verbindungen in immer einfachere, mit einem Worte um die Mineralisierung oder eine Art von Fäulnis der organischen Substanz.

Dadurch ist aber auch die spontane Reinigung des Wassers in den offenen Flufsläufen mit der Reinigung im Boden in Zusammenhang gebracht, für welch letztere SCHLÖSING und MÜNTZ bekanntlich gezeigt haben, dafs die Bildung der Salpetersäure nur unter Mitwirkung von Organismen zu stande kommt.

So erscheint die ganze Frage von der Selbstreinigung dem Gebiete der rein chemischen Forschung entrückt, denn nun wird es sich vorzugsweise darum handeln, die Natur und die Lebensbedingungen jener Organismen, sofern sie nicht schon bekannt sind (Vergl. z. B. Ztschr. f. anal. Chem. **16**. 359) kennen zu lernen.

In einer Nachschrift bemerkt der Vf., dafs ihm die bereits von ALEX. MÜLLER ausgesprochene Ansicht, dafs die Selbstreinigung unter Mitwirkung von Organismen statt-

finden solle, vor der Vollendung dieser Arbeit nicht bekannt war. (Monatsh. 6. 77 bis 94. Mitte März.)

Kleine Mitteilungen.

Was entsteht aus dem im Spiritus enthaltenen Fuselöle bei der Essigbereitung? Von HEINZELMANN. Bei der Untersuchung und Beurteilung eines abgelagerten Essigs, der 10,2 p. c. Essigsäure enthielt, fiel dem Vf. der äufserst angenehme Geruch desselben auf. Er destillierte nun zur Gewinnung des Aromas nach genauem Neutralisieren mit Natronlauge ein gröfseres Quantum dieses Essigs ab und fand, dafs das Destillat einen feinen, fruchtätherartigen Geruch besafs. Aus dem Destillate erhielt er durch Schütteln mit Äther und durch freiwilliges Verdunsten desselben einige Tropfen eines öligen Körpers, der mit dem Birnäther (essigsaurer Amyläther) dem Geruche nach identisch zu sein schien. Dieser essigsaure Amyläther kann nur aus dem Fuselöle entstanden sein. In Mitteldeutschland, von wo dieser Essig stammte, verwendet man wohl noch häufiger bei der Destillation schwächer gewonnenen und dadurch mehr fuselölhaltigen Spiritus zur Essigbereitung, als in Norddeutschland, und daher kommt es, dafs der Essig infolge des gröfseren Fuselölgehaltes ein stärkeres Aroma zeigt, als der aus starkem Spiritus gewonnene. Zum Versuche wurde nun rohes Fuselöl, wie man es aus Spiritusraffinerien käuflich erhalten kann, der denaturierten Alkoholmischung zugesetzt, und zwar auf je 10 000 Literprozente des dazu verbrauchten Spiritus 1—1,5 l Fuselöl. Der Erfolg entsprach vollständig den Erwartungen; der von diesen Aufgüssen resultierende Essig (7 p. c. Essigsäure) hatte nicht mehr den rohen Geruch wie zuvor, sondern schon mehr den eines Lageressigs, und nahm später beim Liegen auf Fässern bedeutend an Aroma zu. (Ztschr. f. Spiritusind. 1884. 1040.)

Der Einfluſs des Rostschutzverfahrens nach Bower und Barff auf die Festigkeit der Eisenstäbe, von BACH. Um den etwaigen Einfluſs des bekannten, allseitig gewürdigten Rostschutzverfahrens nach BOWER und BARFF auf die Festigkeit kennen zu lernen, wurden an der Materialprüfungsanstalt des Polytechnikums in Stuttgart vom Vf. Festigkeitsversuche mit blanken und inoxydierten Eisenrundstäben vorgenommen, deren Ergebnisse in der folgenden Zusammenstellung angegeben sind. Jede Versuchsreihe umfafste sechs Stäbe, deren ursprünglicher Durchmesser zwischen 19,8 und 19,9 mm variierte. Die Angaben der Zusammenstellung sind Mittelwerte aus je sechs Einzelversuchen.

Schmiedeeiserne Rundstäbe:

	Bruchbelastung pro 1 qcm	Dehnung in Proz. der ursprüngl. Länge auf		Kontraktion in Prozenten des ursprünglichen Querschnittes
	kg	100 mm	200 mm	
Nicht inoxydierte Rundstäbe	3567	20,7	17,5	27,5
Inoxydierte Rundstäbe				
bei 3 stünd. Verbleiben im Ofen	3400	21,8	18,6	29,6
bei 5 „ „	3498	21,2	19,6	31,2
bei 5 „ „	3485	21,8	19	31,8

Bei gufseisernen Rundstäben von gleichem ursprünglichen Durchmesser wie bei den Eisenstäben wurde die mittlere Bruchbelastung pro 1 qcm:

bei nicht inoxydierten Stäben mit . . . . . 1970 kg
bei inoxydierten Stäben:
bei vierstündigem Verbleiben im Ofen mit . . . . . 1886 „
bei sechsstündigen „ . . . . . 1935 „
bei „ „ . . . . . 1872 „

gefunden.

Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, dafs sich der Einfluſs des neuen Rostschutzverfahrens hauptsächlich nur auf die Wirkung beschränkt, welche überhaupt ein Ausglühen zur Folge hat. (Österr. Ztschr. 33. 27.)

Über das Aseptol, von F. WEIGHLIN. Unter dem Namen „Aseptol" (**84**. 720) wird ein Präparat (Orthoxyphenylsulfinsäure, in ihrer Molekularstrukturformel der Salicylsäure parallel zusammengesetzt) als eine klebrige, leicht rötlichgefärbte Flüssigkeit von 1,450 spez. Gewicht mit einem an Carbolsäure erinnernden Geruch berschrieben, und welches in seinen antiseptischen, fäulnis- und gärungswidrigen Eigenschaften die Carbol- und Salicylsäure weit übertrifft. Vor diesen soll es den grofsen Vorzug der Leichtlöslichkeit in jedem Verhältnis, der Saturationsfähigkeit und der Nichtgiftigkeit haben, wodurch es sich zum innerlichen Gebrauch, wie auch in der chirurgischen Praxis empfiehlt.

Das zu nachstehenden Versuchen benutzte Präparat stammte aus der Fabrik von MERCK in Darmstadt. Es bildete eine ölige, stark saure Flüssigkeit von 1,163 spez. Gewicht und weniger carbol-, als ätherartigem Geruch. Die anfangs farblose, bei längerer Einwirkung des Lichtes leicht rötlich werdende Substanz färbt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von phenolähnlichen Dämpfen kirschrot.

Mit der Carbol-, resp. Salicylsäure teilt sie die Reaktionen mit Eisenchlorid, mit Bromwasser, mit Quecksilberoxydnitrat und salpetriger Säure, mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Krystall Salpeter, giebt dagegen nicht die Reaktion mit Ammoniak und Calciumhypochlorid. Eiweifslösung wird durch das Aseptol gefällt. Durch Chlorbarium erfolgt keine Fällung; nach dem Glühen mit kohlensaurem Natron und Salpeter giebt die im Wasser aufgenommene Schmelze auf Zusatz von Salzsäure und Chlorbarium den Niederschlag von Bariumsulfat und zeigt somit den Schwefelgehalt des Präparates an. Mit Kali, Natron, Ammon, Baryt, Kalk, Magnesia, Zinkoxyd, Bleioxyd, Quecksilberoxyd bildet es leicht krystallisierbare Salze.

Wieweit nun in seiner Wirkung das sog. Aseptol die Carbol- und Salicylsäure übertrifft, oder zum mindesten einen Vergleich mit den genannten bewährten Mitteln aushält und ihm diese Benennung zukommt, zeigen die folgenden Versuche.

Von zwei gleichen Stücken Fleisch, von denen das eine in einer einprozentigen Carbolsäure, das andere in einer einprozentigen Aseptollösung der Luft ausgesetzt wurde, hielt sich das erstere bis auf die Farbe, die es verloren, monatelang unverändert, wie auch in der Flüssigkeit selbst keine Trübung eintrat. Die Aseptollösung dagegen war in sechs Tagen bereits vollständig trübe geworden, mit einer Schimmelschicht bedeckt und zeigte unter dem Mikroskop eine Menge Bakterien, sowie auch das Gewebe des darin enthaltenen Fleisches neben dem Fäulnisgeruch. Es war hier eine vollständige Zersetzung durch Kugelbakterien eingetreten.

Bei einer zweiten mit Harn angestellten Probe war das Resultat kein günstigeres. Von gleichen Mengen von einem und demselben Harn, die mit Carbolsäure und Aseptol im Verhältnis von 1 : 500, 1 : 200 und 1 : 100 versetzt waren, zeigte der Harn mit Carbolsäure (1 : 500 am zehnten Tage am Boden des Gefäfses nur eine sehr geringe Trübung und wurde erst nach einem Monat vollständig trübe, während die beiden anderen Proben in dieser Zeit keine Veränderung erlitten hatten. Der Harn mit Aseptol (1 : 500) zeigte schon am anderen Tage am Boden des Gefäfses die Trübung, war nach drei Tagen vollständig trübe und enthielt Bakterien; bei den beiden anderen Proben dauerte das Eintreten der Zersetzung und die Bakterienbildung verhältnismäfsig länger, wurde aber ebenfalls nicht verhindert, wenngleich in diesem Falle die Gegenwart des stark sauren Körpers den Eintritt der alkalischen Gärung verlangsamte, so dafs sich der Harn ungefähr eine Woche geruchlos hielt.

Wie KOLBE zuerst nachwies, wirkt die Salicylsäure konservierend auf verschiedene Nahrungs- und Genufsmittel, sie verhindert das Faulen des Fleisches und der Eier, verlangsamt schon in geringer Menge um mehrere Tage die Gerinnung der Milch und verhindert die Pilzbildung im Biere selbst in offenen Gefäfsen vierzehn Tage hindurch. Dieselbe wirkt auch, selbst in geringer Menge angewandt, antifermentativ, hindert die Einwirkung des Emulsins auf Amygdalin, des Myrosins auf myronsaures Kali, der Hefe auf Traubenzucker. Gleiches kann von dem in Rede stehenden Aseptol nicht gesagt werden.

Ein Ei, dem 0,13 Aseptol zugemischt worden, war in derselben Zeit in Fäulnis übergegangen, wie ein Ei ohne einen solchen Zusatz; ebenso waren Milchproben, die mit Aseptol im Verhältnisse von 1 : 1000, 1 : 500 und sogar 1 : 100 versetzt waren, am anderen Tage geronnen, und beim Biere mit einem Aseptolzusatze (1 : 500) im offenen Gefäfse wurde die Pilzbildung in keiner Weise aufgehalten. Dasselbe Verhalten zeigte das Aseptol auch in bezug auf verschiedene Infusa, wie Inf. Valerianae, Colombo Althaeae, bei denen trotz eines Zusatzes desselben (1:1000) am anderen Tage eine allmähliche, stetig zunehmende Trübung begann, und sich die Bakterienbildung nachweisen liefs. Am schnellsten zeigte sich das beim Tabaksinfus, das trotz des Aseptolzusatzes nach zwei Tagen von Bakterien wimmelte. Mit je fünf Tropfen dieses letzteren wurden dann als Nährflüssigkeit Lösungen von LIEBIG'schem Fleischextrakte (1 : 100) inäziert, die vorher sterilisiert und darauf mit gleichen Mengen Carbolsäure, Salicylsäure und Aseptol (im Verhältnis von 1 : 500, 1 : 200 und 1 : 100) versetzt waren. Es erwies sich hierbei, dafs während nach Verlauf von vier Tagen die Lösungen mit der Salicylsäure klar geblieben waren, in den Lösungen mit der Carbolsäure sich bereits eine schwache und in den mit dem Aseptol eine stärkere Trübung eingestellt hatte. Es stimmt dies mit den bisherigen Arbeiten insofern überein,

als aus denselben hervorgeht, daſs die Salicylsäure der Bakterienentwicklung weit kräftiger entgegenwirkt, als die Carbolsäure.

Was nun die Wirkung des Aseptols auf Fermente betrifft, so wurde in einer Amygdalinlösung selbst durch eine der Menge des Emulsins gleiche Quantität Aseptol die Blausäureentwicklung nicht verhindert, ebenso wie bei dem Senfmehl, das mit einer sogar zehnprozentigen Aseptollösung angerührt wurde, der Senfölgeruch auftrat, wenngleich nicht in so kurzer Zeit, als dies bei Anwendung von Wasser allein geschehen wäre. Schlieſslich gaben die Versuche mit Hefe ein ganz ähnliches Resultat, indem eine Lösung, die in 100,0 Wasser je 2,0 Preſshefe und Aseptol und eine aus 8,0 Rohrzucker, 0,5 phosphors. Ammon und 0,5 phosphors. Kali bestehende Nährmischung enthielt, nach Verlauf von kaum einer halben Stunde die alkoholische Gärung hervorrief, welche auch bei einem zweiten Versuche nicht ausblieb, bei dem die in Wasser suspendierte Preſshefe vorher einer dreistündigen Einwirkung von einer gleichen Menge Aseptol ausgesetzt war, bevor sie mit der genannten Nährmischung in Berührung gebracht wurde. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **24**, 177—80.)

Schmiedbares Messing. 33 Tle. Kupfer und 25 Tle. Zink werden zusammen legiert, wobei man das Kupfer zuerst in den Schmelztopf wirft, der leicht bedeckt wird. Sobald das Kupfer geschmolzen ist, wird schwefelfreies Zink beigegeben und sodann die Legierung in Barren gegossen. (Metallarbeiter; D. Ind.-Ztg. **26**. 107—8.)

Inhalt: Bach, Einfluſs des Rostschutzverfahrens von Bower und Barff auf die Festigkeit der Eisenstäbe 334. — Baker, H. Br., Verbrennung in trocknen Gasen 321. — Chancel, G., und F. Parmentier, Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffes und des Chloroforms 324. — Chittenden, R. H., und G. W. Cummins, Relative Verdaulichkeit von Fischfleisch im Magen 333. — Divers, E., Konstitution ungesättigter Sauerstoffsalze; Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Sulfite und Nitrite 323. — Duvillier, E., Diäthylamido-α-Buttersäure 326. — Emich, Fr., Verhalt. der Gallensäuren zu Leim und Leimpepton 333; Selbstreinigung natürlicher Wässer 333. — Engel, R., Bildung v. Magnesiumhydrocarbonat 324. — Eser, C., Einfluſs der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Bodens auf die Verdunstung 331. — Goebel, Ultramarin, mit besonderer Berücksichtigung der neueren Ansichten über dessen Zusammensetzung 324. — Green, A. G., Einwirkung von Zinkäthyl auf organische Verbindungen 327. — Griess, G., und G. H. Harrow, Cholin im Hopfen 328. — Heinzelmann, Was entsteht aus dem im Spiritus enthaltenen Fuselöle bei der Essigbereitung? 334. — Hellriegel, H., Verhalten des Bodens zum Wasser 331. — Henry, L., Normale Nitrile der Brenzweinsäure und Bernsteinsäure 328. — Isambert, Darstellung des Ammoniakgases 323. — Janowsky, J. V., Reduktionsprodukte der Nitroazokörper und über Azonitrolsäuren 326. — Klein, D., und J. Morel, Verb. der tellurigen Säure mit Säuren 323. — Knapp, Fr., Ultramarinblau aus Kieselerde 325. — Le Chatelier, H., Gesetze der Lösung 322. — Moissan, H., Kaliumchromcyanür und Chromcyanwasserstoffsäure 326. — Müller, A., Bildungswärme einiger Aminsalze in verdünnter Lösung 328. — Richardson, Cl., Chem. Zusammensetzung von Weizen- und Roggensamen 330. — Rochefontaine und O. de Koninck, Physiolog. Wirkung des β-Collidinhexahydrürs oder Isocicutins 333. — Schmiedbares Messing 336. — Schulten, A. de, Krystall. Magnesiumphosphat und das entsprechende Arseniat 324. — Timiriazeff, C., Wirkung des Lichtes auf das Chlorophyll 330. — Vieth, P., Zusammensetzung von Stutenmilch und Kumis 332. — Weigelin, F., Aseptol 335. — Wollny, E., Einfluſs der Unkräuter auf das Wachstum der Kulturpflanzen 332.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 5 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 18. **Chemisches** 6. Mai 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. Deslandres, *Beziehungen zwischen dem ultravioletten Spektrum des Wasserdampfes und den Tellurbanden A, B, a des Sonnenspektrums.* (C. r. **100**. 854—57. [23.*] März.)

D. Tommasi, *Verbindungswärmen der Wasserstoffverbindungen (Säuren.)* Da die thermische Konstante des Wasserstoffes 61,5 cal ist, so ist es leicht, hieraus die Bildungswärmen der wichtigsten Säuren, oder genauer gesagt, die Verbindungswärmen des Wasserstoffes mit Halogenen und Säureradikalen zu berechnen.

	Verbindungswärme berechnet	gefunden
Bromwasserstoffsäure Br + H	29,5	29,5
Jodwasserstoffsäure J + H	13,2	13,2
Schwefelcyanwasserstoffsäure (CNS) + H	20,2	19,9

Verbindungswärmen nach dem Gesetze berechnet:

Überchlorsäure, ClO_4 + H	34,9
Jodsäure, JO_3 + H	35,3
Salpetersäure, NO_3 + H	34,6
Schwefelsäure, SO_4 + H_2	73,0
Selensäure, SeO_4 + H_2	71,8
Chromsäure, CrO_4 + H_2	66,2
Ameisensäure, (CHO_2) + H	34,2
Essigsäure, $(C_2H_3O_2)$ + H	34,1
Chloressigsäure, $(C_2H_2Cl_2O_2)$ + H	35,1
Trichloressigsäure, $(C_2Cl_3O_2)$ + H	34,8
Amidoessigsäure, $(C_2H_2—NH_2—O_2)$ + H	23,6
Propionsäure, $(C_3H_5O_2)$ + H	34,0
Buttersäure, $(C_4H_7O_2)$ + H	34,4
Valeriansäure, $(C_5H_9O_2)$ + H	34,7
Glykolsäure, $(C_2H_3O_3)$ + H	34,5
Milchsäure, $(C_3H_5O_3)$ + H	34,2
Isäthionsäure, $(C_2H_5—SO_4)$ + H	34,4
Äthylsulfonsäure, $(C_2H_5—SO_3)$ + H	34,4
Benzolsulfonsäure, $(C_6H_5—SO_3)$ + H	34,3
Bernsteinsäure, $(C_4H_4O_4)$ + H_2	94,4
Oxalsäure, (C_2O_4) + H_2	70,2
Pikrinsäure, $(C_6H_2(NO_2)_3O)$ + H	34,4
Benzoesäure, $(C_7H_5O_2)$ + H	34,2
Nitrobenzoesäure, $(C_7H_4(NO_2)O_2)$ + H	33,5
Amidobenzoesäure, $(C_7H_4(NH_2)O_2)$ + H	30,0.

Anscheinende Nichtübereinstimmung der Erscheinungen bei gewissen schwachen Säuren. Wenn man die Verbindungswärmen des Schwefelwasserstoffes und Cyanwasserstoffes berechnet, so findet man eine ziemlich starke Abweichung zwischen Theorie und Versuch:

	Verbindungswärme ber.	gef.
Schwefelwasserstoffsäure $S + H_2$ . .	—10,6	+ 9,2
Cyanwasserstoffsäure $Cy + H$ . . .	+ 3,1	+13,9.

Dieses Resultat rührt, wie Vf. bereits vor zwei Jahren ausgeführt hat, von der Dissociation des gelösten Schwefelkaliums und Cyankaliums her, Verbindungen, mit Hilfe deren er die Verbindungswärme des Schwefelwasserstoffes und des Cyanwasserstoffes berechnet hat. Da kein lösliches Sulfid beständig ist, so kann man die Verbindungswärme des Schwefelwasserstoffes auch mit Hilfe eines anderen Sulfides nicht berechnen. Mit den Cyaniden aber ist es anders, denn während das Cyankalium, Cyannatrium etc. in ihren Lösungen zum Teil dissociiert sind, so ist das Quecksilbercyanid im Gegenteil selbst im gelösten Zustande eine sehr beständige Verbindung.

Berechnet man mit dessen Hilfe die Bildungswärme der Cyanwasserstoffsäure, so findet man einen von der ersten Zahl abweichenden Wert.

Um diese Operation auszuführen, hat man sich auf folgendes Prinzip zu stützen.

Wenn man zu der Verbindungswärme eines Salzes *M* die thermische Konstante seines Metalles addiert, so erhält man einen Wert, welcher gleich der Verbindungswärme des Kaliumsalzes ist, von dem man ausgegangen war, sobald der Dissociationskoeffizient des Salzes *M* derselbe, wie derjenige des entsprechenden Kaliumsalzes ist.

Wenn dagegen der Koeffizient des Salzes *M* nicht derselbe wie der des Kaliumsalzes ist, so erhält man einen anderen Wert, welcher negativ ausfällt, wenn der Dissociationskoeffizient des Kaliumsalzes gröfser, als der des Salzes *M* ist, und positiv im umgekehrten Falle.

Der Vf. giebt hierzu folgendes Beispiel.

Will man wissen, ob das Bromammonium teilweise dissociiert ist, so genügt es, zu der Verbindungswärme desselben, welche durch den Versuch bestimmt ist, die thermische Konstante des Ammoniums zu addieren:

$$62{,}9 + 28{,}1 = 91{,}0.$$

Nun ist die Verbindungswärme des gelösten Bromkaliums ebenfalls genau 91 cal, und folglich ist der Dissociationskoeffizient des Bromammoniums derselbe, wie der des Bromkaliums.

Für das gelöste Kupfersulfat hat man:

$$56{,}4 + 139{,}0 = 195{,}4.$$

Die Bildungswärme des gelösten Kaliumsulfates ist 196 cal, woraus folgt, dafs das Kupfersulfat in Wasser teilweise zersetzt wird.

Für das Quecksilbercyanid hat man:

Die Verbindungswärme desselben beträgt 20,8 cal und die thermische Konstante des Quecksilbers ist gleich 142 cal, man erhält demnach:

$$20{,}8 + 142{,}0 = 162{,}8.$$

Da aber 1 Mol. Quecksilbercyanid 2 Mol. Cyankalium äquivalent ist, so mufs man die obige Zahl durch 2 dividieren, erhält also 81,4. Diese Zahl entspricht der Verbindungswärme des gelösten und nicht dissociierten Cyankaliums, oder vielmehr entspricht der Dissociationskoeffizient des letzteren dem des Quecksilbercyanids.

Um nun die Verbindungswärme der gelösten Cyanwasserstoffsäure zu erhalten, genügt es, nach dem Gesetze der thermischen Konstanten von 81,4 die thermische Konstante des Wasserstoffes abzuziehen:

$$81{,}4 - 61{,}5 = 19{,}9.$$

Die berechnete Verbindungswärme der Cyanwasserstoffsäure würde demnach 19,9 cal betragen. Vergleicht man aber diesen Wert mit der gefundenen Zahl, so erhält man eine ziemlich grofse Differenz:

$$19{,}9 - 13{,}9 = 6{,}0.$$

Wenn die berechnete Verbindungswärme der gelösten Cyanwasserstoffsäure nicht mit der gefundenen übereinstimmt, so rührt dies daher, dafs diese Säure bei ihrer Auflösung in Wasser sich wahrscheinlich selbst dissociiert. Diese Annahme scheint ganz berechtigt, wenn man sich der Versuche von Bussy und Buignet über die Dampfspannungen eines

Gemenges von Wasser und Cyanwasserstoffsäure (1864) erinnert. Dieselben wurden bei ihrer Arbeit über diesen Gegenstand durch das eigentümliche Faktum überrascht, dafs die von einem solchen Gemenge gelieferten Dämpfe eine Spannkraft zeigten, welche nur ungefähr drei Viertel von derjenigen war, die der Summe der Spannkräfte beider Gase entsprach.

Diese Anomalie läfst sich nur durch die Annahme erklären, dafs, wenn die Cyanwasserstoffsäure sich in Wasser löst, ein Teil derselben verschwindet und in andere Verbindungen übergeht, welche ihrerseits keine wahrnehmbare Dampfspannung mehr besitzen, wodurch die Spannung des Dampfgemenges in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Bussy und Buignet kleiner sein mufs, als die Summe der Spannungen der Cyanwasserstoffsäure und des Wassers, jede für sich gemessen. Es folgt daraus, dafs die Verbindungswärme der gelösten Cyanwasserstoffsäure dem Versuche nach geringer sein mufs, als nach der Rechnung.

Der Vf. knüpft hieran eine weitergehende Entwicklung dieses Gegenstandes, wobei er auf den Text der Arbeit von Bussy und Buignet zurückgreift. (Bull. Par. **43**. 221—29. 5. März. Paris, Soc. Chim.)

Berthelot, *Über die Bezeichnungen der Alchymisten.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **4**. 370 bis 401. März.)

2. Allgemeine Chemie.

H. Le Chatelier, *Zersetzung der Salze durch Wasser.* Die beiden Gesetze, welche der Vf. aus seinen früheren (S. 131) Beobachtungen entwickelt, sind folgende: 1. Die Menge der freien Säure, welche nötig ist, um die Zersetzung eines Salzes durch Wasser zu verhüten, wächst mit der Menge des in der Lösung enthaltenen Salzes; 2. die Zersetzung eines gelösten Salzes nimmt durch Temperaturerhöhung zu oder ab, je nachdem durch diese Zersetzung Wärme absorbiert oder entwickelt wird.

Diese Ergebnisse stehen mit der jetzt geltenden allgemeinen Annahme im Widerspruche und deshalb hat der Vf. neue Versuche darüber ausgeführt. Er wählte dazu das Quecksilbersulfat und das Antimonchlorür. Das erstere absorbiert bei der Zersetzung eine beträchtliche Menge Wärme, das andere entwickelt Wärme, allerdings nur in geringer Menge. Die Salz- und Säuremengen sind immer auf ein gleiches Gewicht Wasser bezogen, wie dies bei den Löslichkeitsbestimmungen gebräuchlich ist.

1. *Antimonchlorür.* Die Säure wurde alkalimetrisch mit Helianthin titriert und das gefällte Antimonoxyd durch eine titrierte Jodlösung bestimmt. Es ist zu befürchten, dafs sich beim Titrieren der Säure eine kleine Menge Oxychlorid bildet. Der Vf. hat gefunden, dafs man dies vermeiden kann, wenn man beim Titrieren möglichst rasch verfährt. Übrigens wurde zur Kontrolle die Salzsäure auch nach der Fällung des Antimons mittels Schwefelwasserstoff bestimmt. Die Gegenwart des letzteren ist beim Titrieren mit Helianthin ohne Einfluſs [1].

Die Versuche wurden zwischen 15 und 50° ausgeführt:

Gewicht von $SbCl_3$ und HCl in 1000 g Wasser von 15°.

HCl frei	8,6	19,3	40,5	56	72,5	88	95	97,5	104	100
$SbCl_3$	0,11	0,18	0,36	2,10	9,9	34	111	319	590	850.

Gewicht von $SbCl_3$ und HCl in 1000 g Wasser von 50°.

HCl frei	3,65	32	40,2	56	68	77,2	84,5	88
$SbCl_3$	0,1	1	1,5	5,8	21,8	50,5	136,5	337.

Die Flüssigkeiten wurden mit dem gefällten Oxychlorid bei 15° drei Monate lang, und bei 50° acht Tage lang in Berührung gelassen und damit häufig geschüttelt. Der Niederschlag in den verdünnten Lösungen ist das Oxychlorid Sb_2O_5Cl, und in den konzentrierteren Lösungen SbO_2Cl. Die Änderung in der Zusammensetzung tritt ein, sobald die Menge der freien Säure 70 g im Liter erreicht.

---

[1] Der Gebrauch des Helianthins kann in der Mafsanalyse eine grofse Bedeutung gewinnen. Es giebt zahlreiche Körper, welche auf diesen Indikator ohne Einfluſs sind, z. B. der Schwefelwasserstoff, das Mononatriumphosphat etc., und durch die man starke Säuren aus ihren Verbindungen frei machen kann, so dafs eine Titrierung derselben nachher möglich ist. So lassen sich z. B. die Zinksalze durch Zersetzung mittels Schwefelwasserstoff, die Aluminiumsalze durch Fällung mit Natriumphosphat etc. bestimmen.

2. *Quecksilbersulfat.* Die Säure wurde nach Zusatz von Helianthin mittels einer Kalilösung (1 Äq. in 1 l) titriert. Der Farbenübergang erfolgt, sobald alles Quecksilber als Subsulfat, $3HgO,SO_3$, gefällt ist; die Lösung wurde dann durch Zusatz von Chlornatrium unter Abscheidung von Quecksilberoxyd alkalisch gemacht und mittels einer Lösung von Salzsäure (1 Äq. in 1 l) titriert. Diese Versuche wurden bei 15, 50 und 100° ausgeführt:

Gewicht von $HgO.SO_3$ und SO_3 in 1000 g Wasser bei 15°.

SO_3 frei	13,1	30,4	35,5	39,3	46,7	57,9	72	86,2	98
$HgO.SO_3$	13	47,7	58	70,7	89,2	134,5	197	274	307.

Gewicht von $HgO.SO_3$ und SO_3 in 1000 g Wasser bei 50°.

SO_3 frei	8,7	14	32	41	48	63,5
$HgO.SO_3$	4,9	9	28,9	46,6	53,2	68.

Gewicht von $HgO.SO_3$ und SO_3 in 1000 g Wasser bei 100°.

SO_3 frei	38	63	120
$HgO.SO_3$	26,6	61	205.

Die Lösungen ließs man mit dem basischen Quecksilbersalze bei 15° drei Monate, bei 50° fünf Tage und bei 100° drei Stunden in Berührung unter häufigem Umschütteln. Der Niederschlag ist dann in allen Fällen dreibasisches Sulfat, $3HgO.SO_3$.

Die aus diesen Versuchen abzuleitenden Schlüsse sind:

1. Die freie Säure wächst unbegrenzt mit der Menge des gelösten Salzes. Der Vf. hatte früher, indem er sich auf die Versuche anderer stützte, angenommen, daſs die Menge der freien Säure zuerst progressiv mit der Menge des Salzes wächst und schließlich eine bestimmte Grenze erreicht. Diese Annahme erklärt sich daraus, daſs die fraglichen Löslichkeitsangaben auf das gleiche Volum Flüssigkeit, also auf abnehmende Gewichtsmengen Wasser bezogen waren. Berechnet man in dieser Weise die Resultate, so streben die Mengen der freien Säure nicht nach einer festen obersten Grenze, sondern nach einem Maximum, und nehmen dann wieder ab. Sie bleiben indessen ziemlich lange in der Nähe des Maximums stationär, so daſs sie konstant erscheinen.

2. Die Versuche mit Quecksilbersulfat zeigen, daſs die numerische Relation, in welcher das Gewicht A der freien Säure zu dem Gewichte S des gelösten Salzes steht, der folgenden Formel entspricht:

$$A^{1,58} = 4{,}7\ S.$$

Sie ist also analog derjenigen, welche Schlösing für die Zersetzung des Calciumdicarbonates aufgestellt hat und welche später durch Engel für das Magnesiumdicarbonat verifiziert worden ist.

3. Die Versuche mit dem Antimonchlorür zeigen eine sehr bestimmte Diskontinuität; die Kurven zeigen einen vorspringenden Winkel, welcher der Veränderung in der Zusammensetzung des Oxychloridniederschlages entspricht. Um die Gesamtheit der Versuche, welche bei einer bestimmten Temperatur ausgeführt sind, auszudrücken, sind zwei Formeln nötig:

$$A^{0,8} = k'S$$
$$A^{8} = k''S.$$

4. Eine Temperaturerhöhung steigert die Zersetzung des Quecksilbersulfates, welche von einer Wärmeabsorption begleitet ist, und vermindert die des Antimonchlorürs, bei welcher Wärme entwickelt wird. (C. r. **100**. 737—40. [9.] März.)

Paul Volkmann, *Bemerkungen zu den Arbeiten von R. Schiff: Über die Kapillaritätskonstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte.* (Lieb. Ann. **228**. 96—111. März.)

F. M. Raoult, *Über den Erstarrungspunkt der Salzlösungen.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **4**. 401—30. März; C.-Bl. 1884. 321. 466. 600 etc.)

4. Organische Chemie.

Ad. Fauconnier, *Reduktion des Mannits durch Ameisensäure.* Nach den Untersuchungen von Henninger ist bekannt, daſs die Ameisensäure die eigentümliche Eigenschaft besitzt, die mehratomigen Alkohole zu reduzieren und dieselben in ungesättigte Körper zu verwandeln. Diese Reaktion, welche sich nur unter Bildung eines intermediären Körpers, eines Alkoholäthers, vollziehen kann, giebt mit Äthylenglykol und mit

Glycerin sehr glatte Resultate. Sie werden aber in dem Maſse verwickelter, je höher man in der Fettreihe aufsteigt. Mit Erythrit erhielt HENNINGER (**84**. 193) Crotonylen, C_4H_6, Crotonylenglykol, $C_4H_6(OH)_2$, Erythran, $C_4H_6O_2$, Dihydrofurfuran, C_4H_6O, und Crotonaldehyd, C_4H_6O: hier wirkt die Ameisensäure zugleich entwässernd und reduzierend.

Ähnliche Resultate beobachtet man bei den sechsatomigen Alkoholen, wie die folgenden Untersuchungen über den Mannit zeigen.

Erhitzt man Mannit fünf Stunden lang mit dem $2^1/_2$fachen Gewichte Ameisensäure von 1,18 spez. Gewichte (welche ungefähr 80 p. c. wasserfreie Ameisensäure enthält) und destilliert dann das Produkt langsam bis 180° (Thermometer ganz in die Flüssigkeit tauchend), so erhält man eine bräunliche klebrige Masse, welche beim Abkühlen zu einem krystallinischen Magma erstarrt.

Eine acidimetrische Bestimmung zeigt, daſs dieses Produkt 40 p. c. gebundene Ameisensäure enthält, d. h. daſs es ein Gemenge eines Mono- und Diformins des Mannits, oder vielmehr des Mannitans ist. Denn wenn man krystallisiertes Mannitan statt Mannit anwendet, so erhält man genau dieselben Resultate, sowohl in bezug auf die Menge der verbundenen Säure, als auch auf die Produkte, welche durch die pyrogene Zersetzung des Äthergemenges entstehen.

Diese pyrogene Zersetzung beginnt bei 210°: man beobachtet eine lebhafte Entwicklung von Gasen, welche fast ausschlieſslich aus Kohlensäure und Kohlenoxyd bestehen, und zugleich destilliert eine gelbliche Flüssigkeit über, aus der man durch Fraktionieren folgende Produkte isolieren kann.

1. Ein farbloses, bei 107—109° (unter gewöhnlichem Druck) siedendes Öl, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform, Äther und Schwefelkohlenstoff ist und einen durchdringenden charakteristischen Geruch besitzt, der zugleich an den der Carbylamine und den des Senföles erinnert; Zusammensetzung C_6H_9O; Dichte 0,9396 bei 0°, bezogen auf Wasser von +4°. Das Öl ist linksdrehend; eine zweiprozentige Schwefelkohlenstofflösung in einer Dicke von 20 cm ergiebt $[\alpha]_D = -168°24'$.

2. Isomannid, $C_6H_{10}O_4$, welchen Körper der Vf. bereits durch trockne Destillation des Mannits erhalten hat.

3. Ein farbloses, klebriges, bei 157° (17 mm) siedendes Öl von der Formel $C_6H_{10}O_5$.

Die Bildung dieser verschiedenen Körper läſst sich durch die folgenden Reaktionen erklären.

1. Entwässerung des Mannits und Bildung von Mannitan.
2. Ätherifikation des Mannitans unter Bildung von Mono- und Diformin.
3. Pyrogene Zersetzung dieser beiden Äther nach den Gleichungen:

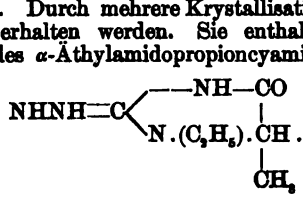
$$C_6H_{11}O_4(OCHO) = CO_2 + H_2O + C_6H_{10}O_3$$
$$C_6H_{10}O_3(OCHO)_2 = CO + CO_2 + H_2O + C_6H_{10}O_3$$
$$C_6H_{10}O_3(OCHO)_2 = 2H_2O + 2CO_2 + C_6H_8O.$$

4. Entwässerung des Mannitans und Bildung von Isomannid.

Der Vf. gedenkt, auf die letzten Körper noch einmal zurückzukommen. (C. r. **100**. 914—15. [30.*] März.)

E. Duvillier, *Über die Bildung der Kreatine und Kreatinine.* In verschiedenen früheren Artikeln aus den Jahren 1882 bis 1884 hat der Vf. die direkte Bildung der Kreatinine gezeigt, indem er Cyanamid auf gewisse Amidosäuren einwirken lieſs. Die Fortsetzung dieser Untersuchungen hat zu einem Resultate geführt, welches einiges Licht auf die Bildung der Kreatine und Kreatinine wirft.

Über ein neues Kreatinin, das α-Äthylamidopropioncyamidin. Wenn man ein Molekül Cyanamid und einige Tropfen Ammoniak auf eine wässerige, kalt gesättigte Lösung von 1 Mol. α-Äthylamidopropionsäure einwirken läſst, so beobachtet man etwa in einem Monat die Bildung eines krystallinischen Absatzes in dünnen Täfelchen, welche nach der Analyse Dicyandiamid sind. Dieser Absatz vermehrt sich langsam; nach etwa drei Monaten wurde er von der Mutterlauge getrennt und diese konzentriert. Hierbei schieden sich prismatische Krystalle ab, die bündelweise gruppweise waren. Bei fortgesetzter Konzentration bildeten sich zugleich mit den prismatischen Krystallen andere rhomboëdrische von α-Äthylamidopropionsäure. Durch mehrere Krystallisationen aus Wasser konnten die prismatischen Krystalle rein erhalten werden. Sie enthalten kein Krystallwasser und haben die Zusammensetzung des α-Äthylamidopropioncyamidins:



Dieses Kreatinin ist ebenso wie alle bis jetzt bekannten in Alkohol löslich, und zwar bei 16° in 18 Tln. In Wasser ist es viel leichter löslich, nämlich bei 17° in 3,7 Tln. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich in kleinen rhombischen Tafeln ab.

Da durch die Einwirkung von α-Äthylamidopropionsäure auf Cyanamid direkt ein Kreatinin entsteht, während sich bei der Einwirkung von Cyanamid auf Alanin und auf α-Methylamidopropionsäure Kreatine bilden, so erkennt man, dafs das Ammoniak, welches in die von ein und derselben Säure derivierenden Amidosäuren eintritt, eine grofse Rolle bei der Bildung der Kreatine und Kreatinine spielt. Die vorliegende Arbeit, in Verbindung mit denen, welche der Vf. früher publiziert hat, zeigt überdies, dafs, wenn Cyanamid auf Amidosäuren einwirkt, aus den Amidosäuren des gewöhnlichen Ammoniaks ein Kreatin, dagegen aus denen der zusammengesetzten Ammoniake ein Kreatinin entsteht, mit Ausnahme des Methylglykokolls und der α-Methylamidopropionsäure, welche Kreatinin giebt, wie VOLHARDT und LINDENBERG gezeigt haben. Es bleibt nun noch zu untersuchen, ob das Äthylglykokoll ein Kreatin oder ein Kreatinin giebt; davon wird Vf. in einer nächsten Mitteilung berichten. (C. r. **100**. 916—18. [30.*] März.)

H. F. Morley und **A. J. Green**, *Über die Konstitution des Propylenchlorhydrins* (Journ. Chem. Soc. **47**. 132—34. März; C.-Bl. 1885. 181.)

H. F. Morley und **A. J. Green**, *Über die Einwirkung von Zinkäthyl auf das Benzoat des Propylenchlorhydrins*. (Journ. Chem. Soc. **47**. 134—39. März; C.-Bl. 1885. 181.)

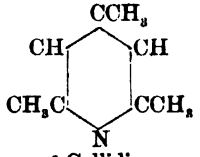
R. Voigt, *Über die β-Pyridintricarbonsäure*. Von den Pyridincarbonsäuren ist namentlich in den letzten Jahren eine gröfsere Anzahl dargestellt worden, und insbesondere sind die drei Pyridinmonocarbonsäuren sämtlich bekannt, welche nach der allgemein gebilligten Annahme, die Konstitution der Benzol- und Pyridinderivate sei eine ähnliche, vorausgesetzt werden müssen; sie sind als Picolinsäure, Nicotinsäure und Isonicotinsäure bezeichnet worden.

Als Pyridincarbonsäuren, deren alsdann sechs zu unterscheiden sein würden, werden indessen folgende acht Säuren aufgeführt: Cinchomeron- und Isocinchomeronsäure, Pyridindicarbonsäure, Lutidinsäure, Chinolinsäure, Beronsäure, und endlich eine β- und γ-Pyridindicarbonsäure, welche letztere beiden von RAMSAY bei der Oxydation von Lutidin neben Isocinchomeronsäure erhalten worden sind, und die beide im Gegensatze zu sämtlichen übrigen vorher genannten Säuren beim Erhitzen auf 245° in Kohlensäure und Pyridin zerfallen sollen, während alle anderen Pyridindicarbonsäuren beim Erhitzen Kohlensäure abspalten und Nicotin- oder Isonicotinsäure entstehen lassen.

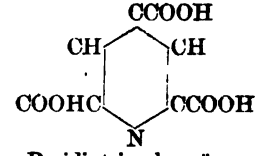
Von den Pyridintricarbonsäuren schliefslich sind drei dargestellt und mit den Namen α-Pyridintricarbonsäure, Berberonsäure und β-Pyridintricarbonsäure belegt worden.

Während die beiden erstgenannten Pyridintricarbonsäuren durch Oxydation von Alkaloiden erhalten worden sind, ist die β-Pyridintricarbonsäure durch Oxydation der Uvitoninsäure, des Kondensationsproduktes von Brenztraubensäure und alkoholischem Ammoniak dargestellt worden. In bezug hierauf war es von Interesse, zu erfahren, welche Pyridintricarbonsäure entstehen würde durch Oxydation der drei Methyle des β-Collidins, einer Pyridinbase, die aus dem Hydrocollidindicarbonsäurediäthyläther, dem Kondensationsprodukte von Acetessigäther und Aldehydammoniak, zu erhalten ist.

Der Vf. hat deshalb die Darstellung der Pyridintricarbonsäure aus β-Collidin unternommen. Vf. erhielt sie in sphäroidischen Krystallgruppen, die aus blendend weifsen, wenig glänzenden Nadeln bestehen. Die Säure enthält 2 Mol. Wasser, entsprechend der Formel $C_5H_2N(COOH)_3 + 2H_2O$. Sie ist leicht in heifsem Wasser, schwer in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser und wenig in Äther löslich, hat zuerst einen sauren und dann intensiv bitteren Geschmack; Schmelzp. 227°; kurz vorher bräunt sie sich und schmilzt alsdann unter stürmischer Entwicklung von Kohlensäure. Auf dem Platinbleche erhitzt, verbrennt sie mit gelber leuchtender Flamme. Da sie aus dem β-Collidin durch Oxydation der drei Methyle desselben entstanden ist, so mufs die Carboxylgruppe auch die gleiche Stellung wie diese einnehmen:



β-Collidin



Pyridintricarbonsäure aus β-Collidin.

Der Vf. hat folgende Salze dargestellt und analysiert:

Das Kaliumsalz mit $5H_2O$, das Calciumsalz mit $4H_2O$, das neutrale Bariumsalz mit $6H_2O$, das zweifach saure Bariumsalz mit $4H_2O$, das Magnesiumsalz mit $12H_2O$, das neutrale Kupfersalz mit $12H_2O$, das Silbersalz mit $1^1/_2H_2O$; ferner den Pyridintricarbonsäuretriäthyläther.

Bei einem Vergleiche der Eigenschaften der bisher bekannten Pyridintricarbonsäuren, sowie ihrer Salze mit den entsprechenden Erfahrungen über die symmetrische Pyridintricarbonsäure zeigten sich so wichtige und bemerkenswerte Unterschiede, dafs es den Anschein gewinnen mufste, die symmetrische Pyridintricarbonsäure sei mit keiner der bisher bekannten Tricarbonsäuren des Pyridins identisch; allein es hat sich gezeigt, dafs sie mit der von BÖTTINGER aus Uvitoninsäure erhaltenen sogen. β-Pyridintricarbonsäure identisch ist. Es wurde dies durch einen Vergleich der letzteren mit der vom Vf. zu diesem Zwecke hergestellten Säure bewiesen.

Bei der Sublimation der β-Pyridintricarbonsäure entsteht *Isonicotinsäure*. (LIEB. Ann. **228**. 29—55. März.)

Otto Gubbe, *Über das optische Drehungsvermögen des Invertzuckers*. Das Ziel der Untersuchungen des Vf's. war, die Fragen zu entscheiden, welchen Einfluſs die zur Inversion benutzte Säure, die Konzentration der wässerigen Lösung und die Temperatur auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers besitze. Die Versuche wurden mit dem von LANDOLT beschriebenen Apparate (Ztschr. f. Instrumentenkunde 1883. April) ausgeführt.

Die Ergebnisse sind die folgenden:

Schwefelsäure und Salzsäure erhöhen das spezifische Drehungsvermögen des Invertzuckers, und zwar ist dieser Einfluſs innerhalb der eingehaltenen Bedingungen (Verhältnis der Säure zum Invertzucker, Zeit der Inversion bei 60°), der Menge der Säuren annähernd proportional. Ob derselbe auf direktem Wege statthabe, in diesem Falle müſste er von der gegenwärtigen Wassermenge unabhängig sein, oder auf indirektem Wege, indem durch die Säuren nur der Einfluſs des Wassers modifiziert wird, oder ob derselbe zugleich direkt oder indirekt sei, darüber geben die mitgeteilten Versuche keinen Aufschluſs, ist auch für vorliegenden Fall schwer nachzuweisen. Es genügt, einen Einfluſs überhaupt konstatiert zu haben. Die Gegenwart freier Oxalsäure dagegen verändert das Drehungsvermögen des Invertzuckers nicht.

Aus den Ergebnissen weiterer Versuche berechnet sich als Ausdruck der Abhängigkeit des Drehungsvermögens vom Wassergehalte bei einer reinen Invertzuckerlösung die Gleichung:

$$(\alpha)_D^{20} = -23{,}305 + 0{,}016\,12.q + 0{,}000\,223\,91.q^2,$$

und für besondere Zwecke (ohne Berücksichtigung der Veränderungen, welche die Substanz erleidet), die Gleichung:

$$(\alpha)_D^{20} = -(19{,}657 + 0{,}036\,11.c),$$

welche letztere für die Konzentrationen von 0—35° anwendbar ist. (q bedeutet den Wassergehalt, c die Konzentration bei 20° und α die für eine Schicht von 2,0016 dm bei 20° beobachtete Ablenkung).

Für das spezifische Drehungsvermögen des wasserfreien Invertzuckers ergiebt sich:

1. Zwischen 0 und 30°:

$$(\alpha)_D^t = -23{,}305 + 0{,}304\,06\ (t-20) + 0{,}001\,654\ (t-20)^2.$$

2. Zwischen 20 und 100°:

$$(\alpha)_D^t = -23{,}305 + 0{,}324\,64\ (t-20) - 0{,}000\,210\,5\ (t-20)^2.$$

Zum Schlusse giebt der Vf. den Weg an, bei der indirekten Bestimmung des Rohrzuckers den Einfluſs der Konzentration zu eliminieren. (Inaug.-Dissertat. 22. Dez. 1884. Laborat. der landw. Hochschule Berlin.)

G. Burkhard, *Einfluſs der Konzentration auf die spezifische Rotation von Invertzuckerlösungen*. (SCHEIBLER's N. Z. **14**. 176—78. SCHEIBL. Laborat. Berlin.)

C. M. Stuart, *Über Nitrobenzalmalonsäuren*. (Journ. Chem. Soc. **47**. 155—56. März; C.-Bl. 1885. 184.)

Hugo Schiff, *Über Phosphorsellinsäure*. Durch Erhitzen von Orsellinsäure aus Flechten, $C_6H_2(OH_2).CH_3.CO_2H$, mit Phosphoroxychlorid wurde eine blaue Verbindung erhalten, welche nicht krystallinisch ist und im trocknen Zustande ganz das Aussehen von Indigo besitzt. Sie ist löslich in Wasser und Alkohol zu einer stark färbenden, intensiv

indigblauen Lösung von der empirischen Formel $C_{10}H_9PO_6$. Da aber neben diesem Körper keine andere kohlenstoffhaltige Verbindung aus $C_8H_8O_4$ entsteht, so kann die Formel $C_{10}H_9PO_6$ nicht die wirkliche Formel der Phosphororsellinsäure sein, sondern sie mufs entweder C_8 oder nC_8 enthalten.

Auf keinen Fall kann ihr eine niedrigere Formel als $C_{40}H_{36}P_4O_{24}$ zukommen. Jedenfalls leiten sich von dieser Formel die Derivate am ungezwungensten ab. Es wurden dargestellt:

Acetylphosphorsellinsäure, $C_{40}H_{28}(C_2H_3O)_8P_4O_{24}$
Phosphorsellanilid, $C_{40}H_{24}(C_6H_5NH_2)P_4O_{22}$.

(Lieb. Ann. **228**. 56—72. März.)

Ludwig Haitinger, *Über die Dehydracetsäure.* Eine interessante Spaltung der Säure wurde von A. Oppenheim und H. Precht (Berichte d. Chem. Ges. **9**. 325) aufgefunden. Erhitzt man nämlich Dehydracetsäure mit überschüssigem Ätznatron, so zerfällt sie, glattauf in zwei Moleküle Essigsäure und je ein Molekül Kohlensäure und Aceton. Vor kurzem haben nun Lieben und Haitinger (**84**. 725) konstatiert, dafs die Chelidonsäure in ähnlicher Weise behandelt, zwei Moleküle Oxalsäure und ein Molekül Aceton liefert. Die Analogie beider Zersetzungen ist auffallend und erlaubt, die Möglichkeit vorauszusehen, dafs den beiden genannten Säuren auch eine analoge Konstitution zukomme. Man braucht nur anzunehmen, dafs die beiden bei der Zerlegung durch Alkalien in die Oxalsäure eingehenden Carboxylgruppen der Chelidonsäure in der Dehydracetsäure durch Methylgruppen vertreten seien, und letztere Säure aufserdem noch ein leicht abspaltbares Carboxyl enthalte.

Besteht nun wirklich eine so nahe Relation zwischen beiden Säuren, so mufs sich jedenfalls auch in ihrem Verhalten zu anderen Reagenzien eine gewisse Übereinstimmung zeigen. Von der Chelidonsäure ist nun bekannt, dafs sie durch bloíse Digestion mit wässerigem Ammoniak in eine stickstoffhaltige Säure, in Oxypyridindicarbonsäure (*Ammonchelidonsäure*) übergeführt wird:

$$C_7H_7O_6 + NH_3 = C_7H_5NO_5 + H_2O.$$

Es schien nun von hohem Interesse, zu prüfen, ob nicht auch Dehydracetsäure in ähnlich leichter Weise in ein Pyridinderivat verwandelt werden könne. Der Versuch hat gezeigt, dafs letzteres wirklich der Fall ist. Erhitzt man nämlich Dehydracetsäure mit wässerigem Ammoniak, so erhält man als Hauptprodukt, wenigstens bei länger fortgesetzter Digestion, eine Substanz, welche nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten ein vollkommenes Analogon des durch Erhitzen oben zitierter Ammonchelidonsäure zu erhaltenden Oxypyridins ist. Der neue Körper ist fest, krystallinisch, leicht löslich in Wasser; er besitzt schwach basische Eigenschaften und liefert ein Chloroplatinat. Mit Brom behandelt, giebt er ein Dibromsubstitutionsprodukt. Destilliert man ihn mit Zinkstaub, so erhält man reichliche Mengen einer bei 147—151° siedenden Base, welche sich durch Eigenschaften und Verhalten als ein Lutidin C_7H_9N zu erkennen giebt. Der durch Einwirkung von Ammoniak auf Dehydracetsäure direkt erhaltene Körper ist daher als *Oxylutidin* C_7H_9NO aufzufassen. Seine Entstehung entspricht der Gleichung:

$$C_8H_8O_4 + NH_3 = C_7H_9NO + CO_2 + H_2O$$

und kann nur unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure erfolgen. Führt man die Umsetzung in geschlossenen Gefäfsen durch, so kann man in der That die Gegenwart reichlicher Mengen von Ammoniumcarbonat unter den Reaktionsprodukten konstatieren.

Ein ansehnlicher Teil der Dehydracetsäure reagiert jedoch mit Ammoniak ohne Kohlensäureabspaltung unter Bildung einer stickstoffhaltigen Säure. Diese liefert, wenn über ihren Schmelzpunkt erhitzt, Kohlendioxyd und ebenfalls Oxylutidin und ist als eine Monocarbonsäure des letzteren aufzufassen:

$$C_8H_8O_4 + NH_3 = C_8H_9NO_2 + H_2O.$$

Es ist wahrscheinlich, dafs die primäre Wirkung des Ammoniaks auf Dehydracetsäure ausschliefslich in dem durch letztere Gleichung angedeuteten Sinne verläuft, dafs aber die gebildete Oxylutidincarbonsäure weiterhin teilweise zerfalle. Aufser den genannten scheinen gar keine anderen Körper gebildet zu werden.[1]

Dieser glatte und einfache Übergang von stickstofffreien Substanzen zu Derivaten des

[1] Oppenheim und Precht geben an, dafs durch Abdampfen von Dehydracetsäure mit Ammoniak ein Amid entstehe. Nach den mitgeteilten Eigenschaften dieser Verbindung ist es wahrscheinlich, dafs dieselbe vorwiegend aus Oxylutidin bestand.

Pyridins ist ein bisher so selten beobachteter, daſs wir allen Grund haben, wenn sonst nichts dagegen spricht, Körper, welche dazu fähig sind, als zusammengehörig zu betrachten, und demnach Dehydracetsäure, Chelidonsäure, Mekonsäure etc. als Derivate einer und derselben Stammsubstanz $C_5H_4O_2$ aufzufassen.

Schlieſslich möchte Vf. nicht unerwähnt lassen, daſs die aus dem Vorhergehenden sich ergebende Formulierung der Dehydracetsäure recht gut in Einklang zu bringen ist mit ihrer Entstehung aus Acetessigester. (Monatsh. 6. 103—6. 22. Jan. Wien.)

Joseph Schreder, *Über die Konstitution der Isuvitinsäure.* Das mittels Alkohol aus Gummigutt ausgezogene Harz wurde nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit der sechsfachen Menge Kali in der Silberschale verschmolzen. Vf. fand es, um die Ausbeute möglichst gut zu gestalten, vorteilhafter, das Schmelzen nach dem Auftreten des melissenartig riechenden Dampfes nicht mehr allzulange fortzusetzen, so daſs sich beim Ansäuern der erkalteten Schmelze noch etwas zähes, braunes Harz ausschied, welches leicht durch Filtration entfernt werden konnte. Das Filtrat wurde mit Äther erschöpft, der Äther abdestilliert und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Nun wurde Soda bis zur neutralen Reaktion zugesetzt und neuerdings mit Äther ausgeschüttelt, um das Phloroglucin zu lösen, die wässerige Lösung der Natronsalze dann wieder angesäuert und jetzt derselben die Säuren durch Äther entzogen. Das nach Verdunsten des letzteren hinterbleibende Säuregemisch wurde in heiſsem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit Bleiacetat ausgefällt. Der weiſse, käsige Bleiniederschlag, in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, giebt eine Lösung, die nach dem Konzentrieren alsbald krystallisiert. Die Krystalle werden abgesaugt, gepreſst und mehrmals aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Von der zweiten sirupösen, durch Bleizucker fällbaren Säure wurde nur wenig erhalten. Die Krystalle zeigen alle von Hlasiwetz, und Barth für Isuvitinsäure angegebenen Eigenschaften. Sie enthalten kein Krystallwasser und schmelzen, wenn ganz rein, bei 175° (unkorr.). Formel $C_9H_8O_4$.

Durch weitere Oxydation der Isuvitinsäure erwartete Vf. zu einer dreibasischen Säure und, da Trimesinsäure ausgeschlossen war, zur Hemi- oder Trimellithsäure zu gelangen. Als Oxydationsmittel wurde übermangansaures Kali gewählt und die Oxydation in alkalischer Lösung vorgenommen. Die Menge des Kaliumpermanganats wurde so gewählt, daſs gerade eine Methylgruppe in Carboxyl übergeführt werden konnte. Die Oxydation verlief am Rückfluſskühler sehr langsam und träge, und brauchten beispielsweise 5 gr Isuvitinsäure zwei Tage, um die berechnete Menge Chamäleonsäure zu entfärben. Nach Beendigung der Oxydation wurde von den Manganoxyden filtriert, diese mehrmals mit heiſsem Wasser gewaschen und die Filtrate mit Äther ausgezogen. Der krystallinische Ätherrückstand wurde in Wasser aufgenommen und durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt. Die erhaltenen Krystalle zeigten den Habitus, die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der *Orthophtalsäure*. Schmelzpunkt 182°. Aus dieser Thatsache war der Schluſs zu ziehen, daſs die Isuvitinsäure nicht drei, sondern nur zwei kohlenstoffhaltige Seitenketten im Benzolkerne enthalte, die zu einander in der Orthostellung sich befinden. Um eine weitere Bestätigung dieser Ansicht zu gewinnen, unterwarf Vf. die Isuvitinsäure selbst einer neuerlichen Behandlung mit schmelzendem Kali. Vf. erwartete dabei, falls die ausgesprochene Ansicht über die Konstitution derselben richtig war, entweder auch Phtalsäure oder Orthotoluylsäure zu erhalten. In heiſse, höchst konzentrierte, wässerige Kalilauge wurde Isuvitinsäure portionenweise eingetragen (Verhältnis 6 Mol. KHO zu 1 Mol. Säure). Wenn das Wasser verdampft ist, zeigt sich ein sehr starkes Schäumen, nach kurzer Zeit flieſst die Masse ziemlich ruhig. Man entfernt die Flamme und trägt die erkaltete Schmelze, die etwas rötlich gefärbt ist, in verdünnte Schwefelsäure ein. Dieselbe löst sich ganz klar, und Äther entzieht der Lösung eine alsbald krystallisierende Substanz. Diese erwies sich als Gemisch von wenig unveränderter Isuvitinsäure mit einer neuen Säure, dem eigentlichen Reaktionsprodukte. Nach einigen Versuchen fand man im Schwefelkohlenstoffe ein passendes Trennungsmittel, das die Isuvitinsäure vollständig ungelöst läſst, die andere Säure aber leicht aufnimmt. Nach dem Verjagen des Schwefelkohlenstoffes wird der Rückstand mehrmals aus heiſsem Wasser, zuletzt unter Anwendung von Tierkohle, umkrystallisiert. Der Körper erweist sich als eine Säure, die mit Wasserdämpfen flüchtig ist, den Schmelzpunkt 102° (unkorr.) besitzt und in allen Eigenschaften mit der Orthotoluylsäure übereinstimmt.

Durch diesen Versuch wurde die oben ausgesprochene Ansicht bestätigt, und ist demnach die Isuvitinsäure als eine in der Orthostellung carboxylierte Phenylessigsäure anzusprechen, welche analog der von Paternò und Spica (1877) beschriebenen isomeren Homoterephtalsäure wohl am besten als *Homoorthophtalsäure* bezeichnet wird.

An demselben Tage, als vorstehende Arbeit der Wiener Akademie vorgelegt wurde, erschien das zweite Heft der interessanten Arbeit von Wilhelm Wislicenus „Über die

Einwirkung von Cyankalium auf Phtalid" (Ber. Chem. Ges. **18**. 172). Aus dem bei dieser Reaktion zunächst entstehenden Cyanid wird durch Kalilauge eine Säure $C_9H_8O_4$ erhalten, welche bei 173,5° schmilzt, als Phenylessig-o-Carbonsäure bezeichnet wird und nach W.s Angaben einige Ähnlichkeit mit Isuvitinsäure besitzt. Es kann kein Zweifel darüber bestehen, dafs die von WISLICENUS synthetisch dargestellte Verbindung wirklich Isuvitinsäure ist. Abgesehen davon, dafs der analytische und synthetische Weg zur selben Konstitutionsformel führen, stimmen Schmelzpunkt, Mangel an Krystallwasser und sonstige Eigenschaften, Zusammensetzung des Calcium- und Bariumsalzes in befriedigender Weise überein. (Monh. **6**. 168—71. [12.] Febr. Wien.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Stanislaus Zalesky, *Über eine neue Reaktion auf Kohlenoxydhämoglobin.* Vf. beobachtete, dafs salzsaure Kupferchlorürlösungen verschiedene Konzentration, welche mit Ammoniak abgestumpft waren, und zwar von schwach saurer bis zu schwach alkalischer Reaktion, in 5—10 ccm kohlenoxydhaltigem Blut nach einigen Minuten einen ziegelroten, dicken, flockigen Niederschlag bewirkten, während gewöhnliches Blut einen dunklen, schokoladenbraunen Bodensatz lieferte. Dieser Farbenunterschied tritt besonders deutlich hervor, wenn man diese Niederschläge längere Zeit sich absetzen läfst, dann die darüberstehende Flüssigkeit dekantiert und die Rückstände mit Wasser versetzt. Auch Kupfersulfat, -chlorid, -acetat- und -nitratlösungen brachten dieselben Erscheinungen hervor, wie es bei der Reaktion mit salzsaurer, resp. ammoniakalischer Kupferchlorürlösung der Fall war. Die ersteren Lösungen haben den erwähnten Chlorürlösungen gegenüber den Vorzug bequemerer Darstellung und gröfserer Haltbarkeit.

Man verdünnt eine gesättigte Lösung des betreffenden Salzes mit dem dreifachen Volum Wasser. Von dem Blute werden 2 ccm mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, zu diesen 4 ccm Blutlösung von der Kupfersulfat- oder -nitratlösung drei Tropfen, von der Chloridlösung zwei Tropfen, von der Acetatlösung sieben Tropfen hinzugefügt und das Gläschen tüchtig geschüttelt. Wenn man einen Tropfen weniger nimmt, tritt die Reaktion nicht ein; wenn ein bis zwei Tropfen zu viel angewandt werden, ist die Reaktion zwar noch wahrnehmbar, aber nur vorübergehend. Die übrigen Gase, die vom Blute absorbiert werden. Sauerstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Chloroform, Blausäure, Stickoxydul geben die Reaktion nicht..

Das Kohlenoxydblut bewahrt die Fähigkeit, auf Kupferlösungen zu reagieren, auch nach zwölftägigem Stehen bei Zimmertemperatur. Ihre Empfindlichkeit ist zwar keine grofse, kommt aber derjenigen der SALKOWSKI'schen Probe gleich. Der Kupfersalzzusatz stört in keiner Weise die spektroskopische Untersuchung. Das Blut, welches den durch Kohlenoxyd vergifteten Tieren entnommen war, zeigte stets obige charakteristische Reaktion. (Ztschr. f. physiol. Chemie **9**. 225—28. 18. Nov. 1884. [8. Jan. 1885] Dorpat.)

Stadthagen, *Ist anzunehmen, dafs der normale menschliche Harn Cystin oder diesem nahestehende Verbindungen enthalte?* Aus seinen Versuchen zieht Vf. den Schlufs, dafs neben dem Rhodan kein anderer Körper im Harn vorhanden sei, welcher die Schwefelwasserstoffreaktion liefert, also auch kein (nicht substituiertes) Cystin. Es ist auch nicht wahrscheinlich, dafs der ungekannte linksdrehende Körper von HAAS (**83**. 486) mit dem Cystin in Zusammenhang stehe. (Ztschr. physiol. Chem. **9**. 129—37. [3. Nov. 1884.] 8. Jan. 1885. Berlin.)

A. Deichmüller, F. Szymanski und **B. Tollens**, *Über β-Hydroxybuttersäure aus diabetischem Harn.* In der neuesten Zeit ist von mehreren Forschern in diabetischem Harn neben der Acetessigsäure auch β-Hydroxybuttersäure, $C_4H_8O_3$, oder die sogen. β-Oxybuttersäure nachgewiesen worden. Die Vff. teilen Versuche mit, welche das Vorkommen dieser Säure im diabetischen Harn bestätigen. (LIEB. Ann. **228**. 92—96. März.)

F. Baumstark, *Über eine neue Methode, das Gehirn chemisch zu erforschen, und deren bisherige Ergebnisse.* Vf. zerlegte nach einer besonderen, von ihm ausgearbeiteten Methode die Gehirnmasse: 1. in einen Wasserextrakt, 2. in einen Ätherextrakt, 3. in einen Alkoholextrakt und 4. in einen unlöslichen Rückstand. Der Wasserextrakt enthält nach den bisherigen Untersuchungen des Vf's. alle Bestandteile aufser Kreatin; davon auffallend viel Xanthinverbindungen und Milchsäure. Die Untersuchung darüber ist noch nicht abgeschlossen.

Der unlösliche Rückstand enthält Nucleïn, Neurokeratin, Albuminstoffe und Bindegewebe. Im ätherischen Extrakte fanden sich aufser Lecithin und einem Cholesterinäther (vielleicht der ölsaure Äther) noch anderweite unbekannte Verbindungen. Der Alkoholextrakt bei 45° lieferte das Protagon, welches als eine einheitliche phosphorhaltige Ver-

bindung anzusehen ist, welche bei passender Behandlung die Zersetzungsprodukte des Lecithins neben Cerebrin liefert, und kein mit Lecithin verunreinigtes Cerebrin. Die Zusammensetzung entspricht den von BLANKENHORN und GAMGEE (79. 552) ermittelten Zahlen.

Das LIEBREICH'sche Protagon ist als ein nicht reines Produkt aufzufassen, aus welchem man die verunreinigenden, Phosphor enthaltenden Verbindungen durch Äther entfernen kann. Ist das erreicht, und dies ist nach DIAKONOW bei 1,0217 p. c. P, nach BLANKENHORN und GAMGEE bei 1,068 p. c. P, und nach den Analysen des Vf's. bei 1,0562 p. c. P der Fall, dann ist ein Körper zurückgeblieben, der den Phosphor so fest gebunden enthält, dafs es tiefer eingreifender Reaktionen bedarf, um ihn zu entziehen. Dahin gehört aber schon das nicht mit äufserster Vorsicht ausgeführte Umkrystallisieren z. B. aus zu starkem Alkohol oder bei zu hoher Temperatur; ferner das längere Kochen mit Äther. Dadurch wird das Protagon zersetzt. Das vom Vf. dargestellte Protagon löst sich unverändert in Äther (schwer in kaltem, leicht in warmem) und krystallisiert daraus in feinen Nadeln, die nach dem Trocknen ein lockeres weifses Pulver bilden. Kocht man aber mit dem Äther längere Zeit, so erhält man zwar beim Erkalten ebenfalls Nadeln; dieselben geben aber im getrockneten Zustande eine mehr oder weniger zusammenklebende Masse, die sich allerdings auch, aber verhältnismäfsig schwer, zu einem zarten Pulver zerreiben läfst.

Der Schmelzpunkt blieb fast derselbe, aber es zeigte sich, je länger gekocht wurde, eine um so stärkere Bräunung bei 170°, und zugleich schien die Schmelzprobe bei 150° oder auch schon darunter zusammenzusintern. Beide Erscheinungen beobachtet man bei reinem Protagon nicht. Zugleich sank bei längerer Einwirkung des kochenden Äthers der Phosphorgehalt. Leichter noch beobachtet man diese Zersetzung bei Anwendung von warmem Alkohol (50°).

Vf. hat bis jetzt beim Arbeiten seiner Methoden trotz der mannigfachsten Variationen der Versuche niemals freies Cerebrin im Gehirne finden können. Wurde mit allen Kautelen gearbeitet, so wurde reines Protagon isoliert; wurde weniger vorsichtig verfahren, so resultierten phosphorhaltige Zersetzungsprodukte desselben, niemals phosphorfreies Cerebrin. Dieses wurde nur durch Kochen mit Barytwasser gewonnen. Weitere Aufklärungen stellt Vf. in Aussicht.

Aus den quantitativen Untersuchungen, zu denen Pferdegehirn benutzt wurde, ergiebt sich:

1. Die im Wasser löslichen Bestandteile des Gehirns finden sich da in gröfserer Menge vor, wo mehr Wasser vorhanden ist, also in der grauen Substanz. Das sind die löslichen Salze, das lösliche Albumin und extraktive organische Stoffe.

2. Asche und Organisches von weifser und grauer Substanz sind nahezu gleich. Nur bringt das Mehr der in Wasser löslichen Aschenbestandteile ein geringes Übergewicht in letzterer an Anorganischem hervor.

3. Das Nucleïn, der Ätherextrakt, mit Ausnahme des freien Cholesterins (also das gebundene Cholesterin, das Lecithin und alles Unbestimmbare desselben) sind ebenfalls fast gleich in beiden Substanzen.

4. Dagegen herrschen vor das Neurokeratin, das freie Cholesterin und das Protagon mit allem, was wohl noch zu ihm gehört, in der weifsen Substanz; wenn nicht alle zusammen dieser einzig und allein angehören.

5. Das unlösliche Albumin und Bindegewebe gehört vorwiegend der grauen Substanz an, also demjenigen Teile, wo die überwiegende Menge der wässerigen Flüssigkeit zirkuliert.

Der Phosphorgehalt ordnet sich folgendermafsen. In 100 Tln. wässeriger Substanz (I. weifse, II. graue) sind in:

	I.	II.
Asche	0,0532	0,056[illegible]
Protagon	0,0258	0,011[illegible]
Ätherextrakt	0,3115	0,223[illegible]
Nucleïn	0,0081	0,0046

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Das sind in Prozenten des Festen in:

	I.	II.
Asche	0,1746	0,2408
Protagon	0,0837	0,0483
Ätherextrakt	1,0225	0,9712
Nucleïn	0,0266	0,0199

Im Gesamtgehirn würde danach sein in:

Nucleïn	0,0064
Protagon	0,0184
Asche	0,0543
Ätherextrakt	0,2678

Die Gesamtmenge des Phosphors im Gehirne vom Pferde betrüge danach 0,3470 p. c. oder im Trockenrückstande 1,2979 p. c. Von dieser Menge würde auf den Ätherextrakt, also das am wenigsten untersuchte, die überwiegende Menge, nämlich 77 p. c., auf die Asche etwa 15—16 p. c. kommen. Dem Protagon gehören nur an 5—6 p. c., und die geringste Menge entfällt auf das Nucleïn, etwa 1,5—2 p. c.

In dem Festen des Gehirns sind in Prozenten enthalten:

Weiſse Substanz				Graue Substanz		
—	—	1,7167	Anorganisches	2,4449	—	—
—	1,5352	—	Löslich in Wasser	—	2,1889	—
—	0,1815	—	Unlöslich in Wasser	—	0,2560	—
—	—	98,2833	Organisches	97,5551	—	—
—	6,2150	—	*Neurokeratin*	—	4,5321	—
—	0,9726	—	*Nucleïn*	—	0,8642	—
—	19,3327	—	*Albumin*	—	30,8910	—
2,9143	—	—	Löslich in Wasser	—	—	4,4651
16,4184	—	—	Unlöslich u. Bindegewebe	—	—	26,4267
—	7,7943	—	*Extrakt in aqu.*	—	11,2579	—
—	14,8204	—	*Cholesterin*	—	10,3488	—
5,9715	—	—	Frei	—	—	2,7388
8,8419	—	—	Gebunden	—	—	7,6100
—	8,2420	—	*Protagon*	—	4,6955	—
—	4,9954	—	Flocken	—	2,2684	—
0,1876	—	—	I	—	—	0,1217
4,8078	—	—	II	—	—	2,1467
—	5,6810	—	Unbestimmt	—	5,8711	—
4,4645	—	—	Äther löst, Alkohol nicht	—	—	4,5838
1,2165	—	—	Äther nicht, Alkohol löst	—	—	1,2873
—	30,2299	—	Rest	—	26,8253	—
12,8815	—	—	Lecithin aus P berechnet	—	—	11,5143
17,3484	—	—	P-freies berechnet	—	—	15,3110

(Ztschr. physiol. Chem. **9**. 145—210. 20. Nov. 1884. (8. Jan. 1885.) Greifswald.)

Kleine Mitteilungen.

Ein neuer Sprengstoff, genannt Kinetit, von DULITZ. Der Kinetit besteht aus Nitrokohlenwasserstoffen (Nitrobenzol) unter Zusatz von einfachen Kohlenwasserstoffen. Hierin wird Nitrocellulose gelöst und dadurch eine Gelatine gebildet, die gegen Wasser unempfindlich ist und auch nicht gefriert. In diese Gelatine werden salpetersaure und chlorsaure Salze eingeführt; jedes Partikelchen derselben wird mit einer Gelatineschicht umhüllt, so daſs es sich bei Berührung mit Wasser nicht lösen kann. Schliefslich wird ein geringer Prozentsatz einer Schwefelverbindung (Antimonpentasulfit) zugesetzt, um eine sichere Explosion zu garantieren. Da diese Schwefelverbindung erst, nachdem die Salze schon umhüllt sind, eingeführt wird, kann sie nicht mit den Salzen in direkte Berührung kommen. Jeder einzelne Körper ist für sich unempfindlich und kein Sprengstoff; nur durch ein stark geladenes Zündhütchen ist die Explosion herbeizuführen. Die Zersetzung tritt bei 180° C. ein. (B.- u. H.-Ztg. **44**. 65—67.)

Produktion der deutschen Hohofenwerke. Nach den Ermittelungen von „Stahl und Eisen" wurden im J. 1884 in Deutschland erzeugt:

Puddeleisen	2 068 692 t
Spiegeleisen	120 555
Bessemerroheisen	486 083
Thomasroheisen	488 746
Gießereiroheisen	371 079
Abgeschätzte Werke	37 000
Zusammen	3 572 155 t.

Die amtliche Statistik giebt die Produktion der vorhergehenden Jahre wie folgt an:

	1883	1882	1881	1880	1879
Puddeleisen	2 002 195	1 901 541	1 728 952	1 732 750	1 592 814
Bessemer- und Spiegeleisen .	1 072 357	1 153 083	886 750	731 538	461 253
Gießereiroheisen	379 643	309 346	281 613	248 302	161 696
Bruch- und Wascheisen . .	15 524	16 835	16 694	16 447	10 824
Zusammen	3 469 719	3 380 806	2 914 009	2 729 038	2 226 587

(Österr. Ztschr. **33.** 95—96.)

Ersatz der Feuervergoldung, von Emil Steiner. Man bringt die zu vergoldenden Gegenstände in ein basisches, quecksilberhaltiges Bad, verbindet sie mit dem positiven Pole einer Batterie und schließt die Kette, bis die Gegenstände völlig verquecksilbert sind. Hierauf bringt man sie in ein starkes galvanisches Goldbad und läßt sie darin, bis sie mit einer starken Goldschicht überzogen sind. Dann giebt man sie nochmals in das erste Bad und läßt den Strom wieder hindurchgehen, bis sie völlig weiß quecksilbern sind. Hierauf werden die betreffenden Gegenstände in einem Abdampfofen mit gutem Luftzuge aufgehängt und die Wärme so weit gesteigert, wie bei der Feuervergoldung. Die so erhaltene Vergoldung ist ebenso schön und dauerhaft, wie die Feuervergoldung. (Metallarbeiter 1885. 14; Ind.-Bl. **22.** 102.)

Verfahren, die Oberfläche von Glas mittels Chloraluminium oder Schwefelaluminium silberglänzend zu machen, von M. R. Schmitt. (D. P.). Die Gläser werden mit Chloraluminiumlösung bestrichen und bei Luftabschluß der Rotglut ausgesetzt. Es kann auch festes Chloraluminium mittels eines Klebmittels auf Glas aufgetragen werden, und dieses geglüht. Wird das Glas mit Thonerde überzogen und in der Glühhitze mit Schwefelkohlenstoffdämpfen behandelt, so bildet sich vorübergehend Schwefelaluminium, das auf das Glas ätzend einwirkt. (D. Ind.-Ztg. **26.** 108.)

Glas- und Spiegelglasversilberung, von Moritz Herzog. Bei der Spiegelfabrikation aus Glas wird die Glasmasse zuerst geschmolzen, darauf in viereckige Wannen gegossen, damit die Masse erkalte und die gehörige Zähigkeit erlange, sodann auf bronzene Tafeln gebracht. Der erhaltenen Glastafel wird mittels eines metallenen Cylinders eine gleiche Oberfläche erteilt, dieselbe dann im Kühlofen abgekühlt, beschnitten, ferner mit Schmirgel geschliffen und hernach mit Eisenoxyd (Kolkothar) poliert. Das Amalgam wird zum Spiegelbelegen benutzt oder das Glas kann versilbert werden, indem man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Ammoniak versetzt und zu der filtrierten Lösung eine Auflösung von Kassiaöl in Alkohol setzt. Diese Flüssigkeit heißt die versilbernde Flüssigkeit; sie hat die Eigenschaft, durch Zusatz der reduzierenden — einer Lösung von 1 Vol. Nelkenöl in 3 Vol. Alkohol — metallisches Silber in spiegelnder Fläche abzusetzen. Die Versilberung gelingt um so besser, je langsamer sie vor sich geht. Wenn man Schießbaumwolle in Ätzkali löst, zu dieser Lösung etwas salpetersaures Silberoxyd und soviel Ammoniak setzt, daß das anfänglich ausgeschiedene Silberoxyd sich wieder löst, so nimmt die Flüssigkeit in einigen Minuten eine braune Färbung an und das Silber schlägt sich auf der Oberfläche des Glases metallisch nieder. Der so erzeugte Metallspiegel ist weit schöner und gleichförmiger, als der mittels ätherischer Öle und Aldehydammoniak erzeugte. Noch sei bemerkt, daß alle organischen Substanzen, die durch Salpetersäure explosiv werden können, die Eigenschaft besitzen, in ihrer alkalischen Lösung Silber aus Flüssigkeiten metallisch zu fällen.

Nach Liebig's Verfahren, die versilberte Oberfläche von Glasspiegeln und anderen Glasgegenständen mit einem schützenden Metallüberzuge zu versehen, wird die Glasplatte, welche an der einen Seite versilbert ist, horizontal oder vertikal in einem aus Guttapercha oder einem anderen geeigneten Materiale gefertigten Kasten angebracht und in demselben, parallel zur Glasplatte und etwa $^1/_2$ Zoll von der ihr zugekehrten versilberten Seite derselben abstehend, eine Kupferplatte befestigt, welche dieselbe Größe wie die Glasplatte hat. Der Kasten wird dann mit der Kupferlösung, deren Bereitung nachstehend angegeben ist, gefüllt und der Silberüberzug der

Glasplatte durch einen Metalldraht mit dem negativen Pol eines galvanischen Apparates in Verbindung gesetzt, während die Kupferplatte mit dem positiven Pol desselben verbunden wird. Nach Schliefsung der Batterie, welche, je nach der Gröfse der zu überziehenden Platte, aus einem oder mehreren Elementen besteht, bedeckt der Silberspiegel auf dem Glase sich augenblicklich mit Kupfer, doch mufs man, um dem Überzuge eine hinreichende Dicke zu geben, die Platte zehn bis fünfzehn Minuten lang in der Flüssigkeit lassen. Dieses Verfahren kann für krumme Flächen mit demselben Erfolge ausgeführt werden. Der Silberüberzug wird durch diesen Kupferüberzug sowohl gegen die Einwirkung des in der Luft enthaltenen Schwefelwasserstoffes, als auch gegen Beschädigung geschützt.

Die anzuwendende Kupferlösung bereitet man auf folgende Art:

Man löst 25 Tle. schwefelsaures Kupferoxyd in 100 Tln. Wasser auf, fügt eine Lösung von 28 Tln. Seignettesalz (Doppelsalz von weinsteinsaurem Kali und weinsteinsaurem Natron) in derselben Quantität Wasser hinzu, wodurch das Kupfer als weinsteinsaures Kupferoxyd niedergeschlagen wird, und setzt nachher soviel kaustisches Natron, Kali oder Ammoniak hinzu, als nötig, um diesen Niederschlag wieder aufzulösen. Die so erhaltene Flüssigkeit, welche vollkommen neutral sein mufs, wird dann mit dem gleichen Volum Wasser vermischt. Anstatt der Kupferlösung kann man auch eine alkalische Gold-, Nickel- oder Zinnlösung anwenden, so dafs die Silberschicht mit Gold, Nickel oder Zinn überzogen wird. Die Goldlösung bereitet man dadurch, dafs man einen Teil des Doppelsalzes von Chlorgold und Chlornatrium in 120 Tln. Wasser auflöst und dieser Lösung 2 Tle. kaustisches Natron hinzufügt.

Die alkalische Nickellösung wird dadurch hergestellt, dafs man eine Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul in dem vierzigfachen Gewichte Wasser mit Ammoniak in geringem Überschusse versetzt. Zur Versilberung der Glasflächen, optischer Spiegel etc. dient folgende Versilberungsflüssigkeit:

10 g geschmolzenes, salpetersaures Silberoxyd werden in 200 ccm Wasser aufgelöst und so viel Salmiak hinzugesetzt, dafs eine klare Lösung entsteht; diese wird nach und nach verdünnt mit 450 ccm einer Kalilauge von 1,05 spez. Gewicht oder einer Natronlauge von 1,035 spez. Gewicht; der entstehende braune Niederschlag mufs durch Zusatz von Salmiakgeist aufgelöst werden.

Nach dem Zusatze der Lauge wird die Mischung bis 1450 ccm verdünnt. Diese Mischung wird nun tropfenweise mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, bis ein bleibender, starker, grauer Niederschlag (nicht blofs Trübung) entsteht, und schliefslich dem Ganzen soviel Wasser hinzugefügt, dafs das Totalvolum 1500 ccm beträgt. Soll die Flüssigkeit einen reinen Spiegel geben, so darf dieselbe kein freies Ammoniak enthalten, welches durch Zusatz von salpetersaurer Silberlösung entfernt werden mufs.

Hauptbedingung für die Darstellung einer brauchbaren Versilberungsflüssigkeit ist, dafs die Kali- oder Natronlauge völlig frei von Chlormetallen sein mufs. Unmittelbar vor der Verwendung der Silberlösung wird derselben hinzugesetzt $^1/_{10}$—$^1/_8$ ihres Volums einer Milchzuckerlösung welche aus 1 Tl. Milchzucker und 10 Tln. Wasser (stets destilliertes Wasser zu verwenden) besteht.

Die Mischung färbt sich sofort dunkel, und die Versilberung der Glasplatte mufs von der Oberfläche der Flüssigkeit aus geschehen, weshalb die Glasplatte schwimmend auf der Oberfläche der Versilberungsflüssigkeit vorzurichten ist. Nur ein kleiner Teil Silber reduziert sich auf die Oberfläche des Glases, das meiste fällt als braunes Pulver nieder. Die versilberte Platte wird mit warmem destillierten Wasser gewaschen, getrocknet und später mit Damarharzlösung überzogen.

Nach LÖWE's Verfahren, Glas zu versilbern, wird keine Ätzlauge zur Darstellung der Versilberungsflüssigkeit angewendet, und es fällt schon der Übelstand weg, welcher mit der Darstellung völlig chlorfreier Alkalien verbunden ist, ohne welche ein fehlerfreier Silberspiegel sich nicht darstellen läfst.

50 Tle. (g) Traubenzucker werden in 5000 Tln. (ccm) destillierten Wassers aufgelöst, in welcher Lösung nach und nach 20 Tle. (g) frisch gebrannten, möglichst reinen Ätzkalkes (am besten durch Brennen von Marmor darzustellen) gelöscht werden. Die trübe Lösung wird in ein gut verschliefsbares Gefäfs eingefüllt und die Lösung des Kalkes durch gelinde Erwärmung befördert. Die unter Abschlufs der Luft filtrierte Lösung wird in einer gut verschliefsbaren Flasche aufbewahrt. Ferner werden 7 Tle. Höllenstein in 150—160 Tln. destillierten Wassers aufgelöst und die Lösung tropfenweise so lange mit Ätzammoniakflüssigkeit versetzt, bis der braune Niederschlag wieder verschwunden ist. Ein kleiner Überschufs von Ammoniak, welcher der Entstehung eines reinen Silberniederschlages hinderlich ist, wird durch einige Tropfen salpetersaurer Silberlösung beseitigt.

Behufs der Versilberung werden zu 1 Volum Silberlösung 6 Volume Traubenzucker-Kalklösung hinzugesetzt, oder überhaupt soviel, dafs die Mischung braunschwarz wird. Die Glasge-

fäße müssen vorher mit Kali- oder Natronlauge gereinigt und mit destilliertem Wasser gut abgespült worden sein. Vor der Versilberung müssen durch eine schüttelnde Bewegung die Wandungen der Gefäße mit der Silberlösung befeuchtet und dann erst unter fortdauernder Bewegung die Traubenzucker-Kalklösung zu der Silberlösung hinzugeschüttet werden. Der niedergefallene braune Silberniederschlag kann abfiltriert und wieder, in Salpetersäure aufgelöst, zu Höllenstein verarbeitet werden. Mit dieser Versilberungsflüssigkeit kann man ebenso, wie vorstehend angegeben, Glashohlgefäße, auch Planspiegel in großem Maßstabe versilbern.

Ein anderes, bei der Versilberung von Glasplatten im Großen zur Anwendung kommendes Verfahren besteht wesentlich in der Bereitung und richtigen Anwendung einer Silberoxyd, Ammoniak, Salpeter und Weinsäure haltenden Lösung, die fähig ist, bei gewöhnlichen oder etwas erhöhten Temperaturen metallisches Silber auf Glas abzusetzen.

1450 Gran salpetersaures Silber, versetzt mit 955 Gran einer stärkeren Ammoniakflüssigkeit und mit 7700 Gran Wasser, liefern eine Lösung, welcher, wenn sie klar geworden, 170 Gran Weinsäure, gelöst in 680 g Wasser, und darauf noch 152 Kubikzoll Wasser unter gutem Umschütteln hinzugefügt werden. Wenn die Flüssigkeit sich abgesetzt hat, wird das Klare abgeleert und dem Rückstande, um ihn soviel wie möglich aufzulösen, werden noch 152 Kubikzoll Wasser hinzugefügt; dann gießt man die klaren Flüssigkeiten zusammen und setzt ihnen noch 61 Kubikzoll Wasser hinzu. Dies ist die Silberlösung Nr. 1. Eine zweite Flüssigkeit, Nr. 2, wird in gleicher Weise bereitet, nur mit dem Unterschiede, daß man das doppelte Gewicht an Weinsäure nimmt.

Der zum Versilbern von Glasplatten dienende Apparat besteht aus einem gußeisernen tafelförmigen (table box) Kasten, der das Wasser enthält und sich über einer Reihe von Gasbrennern befindet. Die obere Fläche des Kastens (table), die eben ist, wird mittels eines Niveaus genau horizontal gestellt und mit einem gefirnißten Tuche belegt; dann wird sie erwärmt, bis die Temperatur auf 140° F. gestiegen ist. Das Glas wird vorerst mit Tuch wohl gereinigt, dann wird die zu versilbernde Fläche mit Baumwolle, die in die Silberlösung getaucht worden, und mit etwas Polierpulver sorgfältig abgerieben, und wenn das Aufgetragene trocken geworden, wird es mit einem anderen Baumwollballen entfernt, wo sodann die Platte vollends gesäubert ist. Nun legt man die Glasplatte auf die Tafel, gießt etwas Silberlösung auf das Glas und breitet sie sorgfältig aus, was mittels eines auf Holz gespannten Cylinders von Kautschuk, der zuvor wohl gereinigt und mit der Lösung benäßt worden ist, geschieht.

Auf diese Weise erhält man eine vollständige Benässung der Fläche und Entfernung aller Luftblasen etc. Nun gießt man mehr Flüssigkeit auf das Glas, bis es mit einer Lage von 0,1 Zoll Dicke bedeckt ist, die leicht auf demselben stehen bleibt, und läßt die Temperatur steigen. In etwa zehn bis zwölf Minuten beginnt die Ablagerung des Silbers auf das Glas, und nach fünfzehn bis zwanzig Minuten hat sich eine gleichförmige Haut von graulicher Farbe abgesetzt. Nach einiger Zeit wird die so behandelte Glasplatte gegen den Rand der Tafel geschoben, umgekippt, damit die Flüssigkeit abfließen könne, mit Wasser gewaschen und darauf untersucht.

Die Unterfläche erscheint als eine vollkommene glänzende Metallplatte von so starkem Reflektionsvermögen, als Silber je erreichen kann. Die gewöhnliche Praxis besteht jedoch darin, daß man die erste Flüssigkeitsschicht, nachdem sie erschöpft ist, entfernt und durch eine Schicht der Lösung Nr. 2 ersetzt, dann, nachdem auch diese entfernt ist, das Glas wäscht, trocknet und auf der Rückseite mit einer schützenden Schicht von schwarzem Firnis überzieht. (Techniker; D. Ind.-Ztg. **26.** 126—28.)

Die Kohlenproduktion Frankreichs in den Jahren 1882 und 1883. Die Förderung von Steinkohlen (nebst Anthracit) und Braunkohlen stellte sich in den beiden letzten Jahren, wie folgt.

Es wurden gewonnen:

	1882	1883
Steinkohlen und Anthracit	20 046 799 t	20 887 092 t
Braunkohlen . .	556 908	552 107

Die Kohlenregion umfaßt in Frankreich eine Fläche von ungefähr 5500 qkm und verteilt sich auf 41 Departements; in sechs Departements, nämlich: Ain, Basses-Alpes, Dordogne, Drôme, Pyrénées-Orientales und Vosges werden nur Braunkohlen gewonnen, in zwölf Departements Stein- und Braunkohlen und in den übrigen 23 nur Steinkohlen und Anthracit; letzterer wird jedoch in vier Departements, nämlich Hautes-Alpes, Loire-Inférieure, Maine et Loire und Sarthe, allein gefördert.

Die Zahl der französischen Kohlenbecken beträgt zur Zeit 59, davon für Steinkohlen- und Anthracitförderung 42, für Braunkohlenförderung 17; von den Steinkohlenbecken wurden drei,

von den Braunkohlenlagern eins im Jahre 1883 nicht ausgebeutet. Die beiden bedeutendsten Kohlenbecken sind diejenigen von Valenciennes und St. Etienne; in jenem Bezirke, ehemals durch seine Spitzenindustrie berühmt, welche jetzt in die Nachbarorte verdrängt ist, wurden im letzten Jahre 9 990 245 t, in St. Etienne 3 596 663 t Steinkohlen, in beiden zusammen also mehr als die Hälfte der gesamten Kohlenproduktion Frankreichs im Jahre 1883 gewonnen. Von den Braunkohlenbecken ist das weitaus bedeutendste dasjenige zu Le Fuveau in der Provence, welche bei einem Förderquantum von 473 069 t 84,6 p. c. der gesamten Braunkohlenförderung Frankreichs im Jahre 1883 geliefert hat. (Glück auf; durch Österr. Ztschr. **33.** 127—28.)

Über das Verschwinden der Salicylsäure in Essigbildern. Bei einem Versuche, einen etwa ein Jahr aufser Arbeit gesetzten, mit Kohlen gefüllten Essigbilder durch Salicylaufgüsse zu reinigen und dann wieder von neuem in Betrieb zu nehmen, wurden zu fünf Aufgüssen à 7 l im ganzen 60 g Salicylsäure verwendet und das unten abfliefsende in einem Fasse von 150 l Inhalt mit den folgenden Aufgüssen gesammelt, bis es angefüllt war. Es mufsten nun also in diesen 150 l 60 g Salicylsäure enthalten sein. Nach quantitativer Bestimmung derselben stellte sich aber heraus, dafs nur 4,5 g Salicylsäure in den 150 l enthalten und somit 55,5 g verschwunden und durch die Holzkohlen zerstört waren. Dieses Verhalten der Kohle scheint mit den Versuchen von KOLBE Ähnlichkeit zu haben: dieser wollte nämlich Trinkwasser in Holzfässern für längere Seereisen durch einen Salicylsäurezusatz haltbar machen, fand aber, dafs in den Fässern das Wasser nach mehreren Monaten verdorben und die Salicylsäure aus dem letzteren verschwunden war. Die Holzkohlen wirken demnach noch energischer auf die Salicylsäure ein, als die Holzstäbe der Fässer. Trotz des Verschwindens der Salicylsäure haben die Salicylaufgüsse doch eine vorzügliche Wirkung auf die Entwicklung des Bilders geäufsert, indem er sehr schnell den anderen in seiner Leistungsfähigkeit nachkam und heute den stärksten Essig von sämtlichen Bildern liefert. (Ztschr. f. Spiritusind. 1884. 1078.)

Inhalt: Baumstark, F., Methode, das Gehirn chemisch zu erforschen 346. — Berthelot, Die Bezeichnungen der Alchymisten 339. — Burkhard, G., Einfluſs der Konzentration auf die spezifische Rotation von Invertzuckerlösungen 343. — Deichmüller, A., F. Szymansky und B. Tollens, β-Hydroxybuttersäure aus diabetischem Harn 346. — Deslandres, H., Ultraviolettes Spektrum des Wasserdampfes und der Tellurbanden 337. — Dulits, Neuer Sprengstoff, genannt Kinetit 348. — Duvillier, E., Bildung der Kreatine und Kreatinine 341. — Fauconnier, Ad., Reduktion des Mannits durch Ameisensäure 340. — Gubbe, O., Optisches Drehungsvermögen des Invertzuckers 343. — Haitinger, L., Dehydracetsäure 344. — Herzog, M., Glas- und Spiegelglasversilberung 349. — Kohlenproduktion Frankreichs in den Jahren 1882 und 1883 351. — Le Chatelier, H., Zersetzung der Salze durch Wasser 339. — Morley, H. F., und A. J. Green, Propylenchlorhydrin 342; Einwirkung von Zinkäthyl auf das Benzoat des Propylenchlorhydrins 342. — Produktion der deutschen Hohofenwerke 349. — Raoult, F. M., Über den Erstarrungspunkt der Salzlösungen 340. — Schiff, H., Phosphorsellinsäure 343. — Schmitt, M. R., Die Oberfläche von Glas mit Chloraluminium silberglänzend zu machen 349. — Schreder, J., Isuvitinsäure 345. — Stadthagen, Enthält der Harn Cystin? 346. — Steiner, E., Ersatz der Feuervergoldung 349. — Stuart, C. M., Nitrobenzalmalonsäuren 343. — Tommasi, D., Verbindungswärme der Wasserstoffsäuren 337. — Verschwinden der Salicylsäure in Essigbildern 352. — Voigt, R., β-Pyridintricarbonsäure 342. — Volkmann, P., Kapillaritätskonstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte 340. — Zalesky, St., Neue Reaktion auf Kohlenoxydhämoglobin 346.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 5 ist soeben erschienen; Lieferung 6 erscheint noch in diesem Monat.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 19. **Chemisches Central-Blatt.** 13. Mai 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Über einen einfachen Apparat zur volumetrischen Elektrolyse,

von

MAX ROSENFELD.

Derselbe ist in Fig. 1 abgebildet und besteht aus einem etwa 7 cm hohen und 5 cm weiten, abgesprengten Pulverglase, in dessen 3 cm weitem Halse mit Hilfe eines Kautschukpfropfens K zwei Elektroden und ein Abflufsröhrchen c befestigt sind, und dessen obere Öffnung durch einen Korkpfropfen verschlossen ist, welcher zwei möglichst nahe neben einander stehende, bis auf den Boden des Gefäfses reichende Gassammelröhren und eine Trichterröhre trägt, welch letztere bis zur Hälfte in den unteren Raum hineinragt. Der Korkpfropfen mufs durch Überziehen mit Siegellack vollkommen luftdicht gemacht werden. Die Handhabung dieses Apparates ist ganz so, wie die des HOFMANN'schen. Beim Füllen steigt die Flüssigkeit, wenn alles luftdicht schliefst, sofort in die geöffneten Gassammelröhren, ohne sich im weiteren Gefäfse anzusammeln. Um der Luft beim Verdrängen der Flüssigkeit durch die bei der Elektrolyse sich bildenden Gase freien Abzug zu verschaffen, läfst man nach dem Schliefsen der Hähne durch vorsichtiges Öffnen des Abflufsröhrchens c die im Trichterrohre befindliche Flüssigkeit abrinnen.

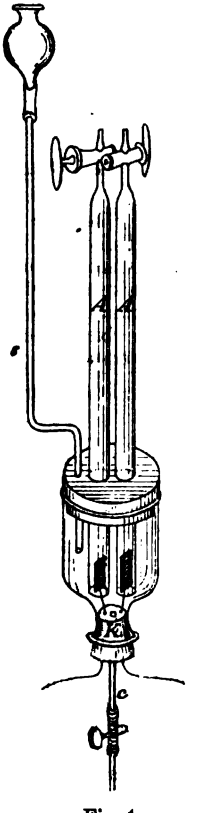


Fig. 1.

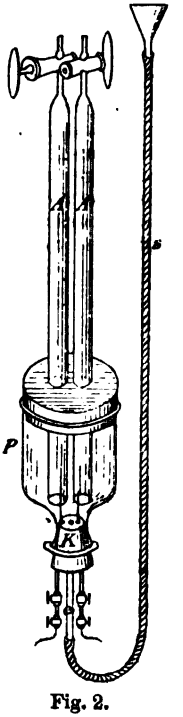


Fig. 2.

Sollen die Gase zum Zwecke der Charakterisierung ihrer Eigenschaften durch Eingiefsen von Wasser in die Trichterröhre aus den Schenkeln verdrängt werden, so mufs die Flüssigkeit im

weiteren Gefäfse die Mündung des Steigrohres bedecken. Wenn die Flüssigkeit, wie dies z. B. bei der Elektrolyse der Salzsäure der Fall ist, längere Zeit bei geöffneten Hähnen zersetzt werden soll, so mufs vor dem Öffnen der Hähne das Steigrohr geschlossen werden. Man entfernt zu diesem Zwecke den Trichter, welcher mit dem anderen Teile der Röhre durch einen kurzen Kautschukschlauch verbunden ist, und verschliefst letzteren mit einem Quetschhahne.

Selbstverständlich können in den Durchbohrungen des Kautschukpfropfens, je nach Bedarf, Kohlenspitzen oder Platinelektroden befestigt werden.

Noch einfacher gestaltet sich der Apparat, wenn die Steigröhre weggelassen wird. Die Füllung des Apparates geschieht dann, wie aus der Figur 2 ersichtlich ist, durch das Abflufsröhrchen c, an welches ein mit Trichter versehener Kautschukschlauch s befestigt wird. Sind die Röhren gefüllt, so kann der Kautschukschlauch entfernt werden, ohne dafs die Flüssigkeit aus dem 2—3 mm weiten Röhrchen e abfliefst. Dieses wird nur dann geschlossen, wenn bei offenen Hähnen zersetzt wird. Die bei der Elektrolyse verdrängte Flüssigkeit rinnt aus dem Abflufsröhrchen ab. Zur Charakterisierung der Eigenschaften der entwickelten Gase wird der Schlauch wiederum angesetzt.

Der Apparat ist durch die Firma W. J. Rohrbeck's Nachfolger, Wien, verlängerte Kärntnerstr. 59, zu beziehen.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Friedrich Schwalbe, *Über die nicht sauren Bestandteile des Bienenwachses.* Das Bienenwachs wurde behufs Isolierung der nicht sauren Bestandteile mit starkem Weingeiste ausgekocht, wobei die Cerotinsäure entzogen wurde, und dann mit alkoholischer Natronlauge verseift. Die trockne Wachsseife wurde alsdann in dem Extraktionsapparate von Gantner mit Petroleumäther vom Siedepunkte 60—90° ausgezogen. In gröfseren Zwischenräumen wurde die Extraktion unterbrochen und die ausgeschiedenen Alkohole auf ihren Schmelzpunkt untersucht. Hierbei erhielt man folgende Fraktionen:

1.	Fraktion	vom Schmelzpunkte	62—63° C.
2.	„	„	66—67°
3.	„	„	67—68°
4.	„	„	70—71°
5.	„	„	72—73°
6.	„	„	75—76°
7.	„	„	78—79°
8.	„	„	80—81°
9.	„	„	81—82°.

Bei vorsichtig geleiteter Extraktion gelingt es, in den allerletzten Extraktionen fast reinen Melissylalkohol vom Schmelzp. 83—84° zu bekommen.

Zur weiteren Trennung der mittels Petroleumäther ausziehbaren, nicht sauren Produkte des Wachses wurden dieselben einer systematisch durchgeführten fraktionierten Krystallisation unterworfen, in der Art, dafs die am höchsten schmelzenden Fraktionen mit reinem Petroleumäther umkrystallisiert wurden, während zum Umkrystallisieren der niedriger schmelzenden Produkte immer die Mutterlauge der vorhergehenden höher schmelzenden Substanz verwandt wurde. Es gelang auf diese Weise, die verschiedenen, bei der Extraktion erhaltenen Fraktionen zunächst in drei gröfsere Portionen zu zerlegen; aus einzelnen dieser Portionen wurden zwei Kohlenwasserstoffe isoliert. Der eine derselben schmilzt bei 60,5°, krystallisiert aus Äther in prachtvoll perlmutterglänzenden Blättchen und läfst sich im Vakuum unzersetzt destillieren. Der zweite Kohlenwasserstoff schmilzt

bei 67° und krystallisiert matt perlmutterglänzend kleinblätterig. Beide Kohlenwasserstoffe gehören der Paraffinreihe C_nH_{2n+2} an und sind im Bienenwachse in einer Menge von 5—6 p. c. enthalten. Aufser diesen beiden Kohlenwasserstoffen sind in den erst bei Abkühlung krystallisierenden Mutterlaugen jedenfalls auch noch niedere Glieder der Paraffinreihe enthalten, deren Reindarstellung dem Vf. bis jetzt noch nicht gelungen ist.

Unter den im Petroleumäther schwerer löslichen Körpern wurde ein Alkohol vom Schmelzp. 85—85,5° gefunden, welchem die Formel $C_{31}H_{64}O$ zukommt. Wird dieser Alkohol mit der doppelten Menge Natronkalk unter Luftabschlufs bis auf 300° erhitzt, bis die eingetretene Wasserstoffentwicklung beendet ist, so resultiert neben einem Kohlenwasserstoffe und einer Säure noch eine Verbindung, die nach dem Reinigen mittels Petroleumäther und Alkohol bei 97—99° C. schmolz. Der hohe Schmelzpunkt, die Schwerlöslichkeit des Körpers in Alkohol macht es wahrscheinlich, dafs diese Substanz ein Keton ist, dessen Bildung aus einer zunächst beim Erhitzen obigen Alkohols mit Natronkalk entstandenen Säure sich erklärt. Da die Elementaranalyse und die Bleibestimmung des Bleisalzes dieser Wachssäure von so hohem Molekulargewichte die genaueste Entscheidung für ihre Formel zulassen, so wurde die neben dem Keton erhaltene Säure in ihr Bleisalz übergeführt. Das letztere ist ein weifser, schwerer, pulveriger Niederschlag, der in Wasser, Alkohol und Äther selbst in der Siedehitze unlöslich, dagegen schwer löslich in heifsem Benzol und Chloroform und leicht löslich in siedendem Toluol und Eisessig ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 115—116°, sein Erstarrungspunkt bei 114,5° C. Der Bleibestimmung zufolge kommt dem Salze die Formel $(C_{31}H_{61}O_2)_2Pb$ zu.

Die aus dem Bleisalze erhaltene Wachssäure krystallisiert in feinen, blendend weifsen, sternförmig gruppierten Nädelchen, welche den Schmelzpunkt 88,5—89° und den Erstarrungspunkt 86° besitzen. Gröfsere Mengen dieser Säure wurden durch Erhitzen eines weniger reinen Melissylalkohols mit Natronkalk dargestellt und die Formel $C_{31}H_{62}O_2$, sowohl durch die Elementaranalyse, als auch durch die Bleibestimmung des Bleisalzes dieser durch fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat erhaltenen reinsten Wachssäure bestätigt gefunden. Von weiteren Salzen der Säure beschreibt Vf. das Silber-, Magnesium- und Kupfersalz. Der Methyläther, $C_{31}H_{61}O_2.CH_3$, krystallisiert in kleinen seideglänzenden Nadeln, welche zwischen 71—71,5° schmelzen und bei 70,7° C. erstarren; er destilliert schon beim gewöhnlichen Luftdrucke gröfstenteils und unverändert über, und noch vollständiger wird dies bei der Destillation im luftverdünnten Raume der Fall sein. Der Äthyläther krystallisiert in verfilzten glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkte 69,5 bis 70° und dem Erstarrungspunkte 68,7° C. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdrucke zersetzt sich der Äthyläther in Äthylen und freie Wachssäure. Mit der Steigerung der Temperatur destilliert nun teilweise diese freie Säure unzersetzt über, teilweise spaltet sie sich unter Entweichen von Kohlensäure in einen bei 62° schmelzenden Kohlenwasserstoff. Bei noch höherer Temperatur, so namentlich gegen Schluss der Destillation, wird die Säure unter Austritt von Kohlensäure und Wasser in ein kohlenstoffreiches Keton (Schmelzp. 91—92°), welches nicht destilliert, verwandelt. Im Vakuum destilliert der bei weitem gröfsere Teil des Äthylesters, als auch der aus diesem abgespaltenen Säure unzersetzt über.

Als das Gemenge der Wachsalkohole von niedrigerem Schmelzpunkte (72,5—73° C.) mit Natronkalk unter Luftabschluss destilliert und das dabei gewonnene Säuregemenge einer fraktionierten Fällung mit einer zehnprozentigen alkoholischen Magnesiumacetatlösung unterworfen wurde, gelang es, zwei Säuren: 1. eine vom Schmelzp. 78,5° ($C_{26}H_{52}O_2$ oder $C_{27}H_{54}O_2$), und 2. eine vom Schmelzpunkte 75,5° ($C_{25}H_{50}O_2$ oder $C_{24}H_{48}O_2$) zu erhalten. Diese Säuren beweisen die Existenz der Alkohole von den Formeln $C_{26}H_{54}O$ oder $C_{27}H_{56}O$ und $C_{25}H_{52}O$ oder $C_{24}H_{50}O$ im Bienenwachse.

Nach diesen Untersuchungen enthält demnach das Bienenwachs aufser höheren Fettsäuren und Alkoholen auch noch Kohlenwasserstoffe, von denen zwei mit dem Schmelzpunkte 60,5 und 67° isoliert werden konnten. Der höchst schmelzende Alkohol des Bienenwachses, dem Brodie die Formel $C_{30}H_{62}O_2$ beilegt, hat nicht diese, sondern mit gröfserer Wahrscheinlichkeit die Formel $C_{31}H_{64}O$, während dem Alkohol im Carnaubawachse die alte Formel $C_{30}H_{62}O$ zukommt.

Es ist allerdings möglich, dafs, wie das Verhältnis der Bestandteile des Bienenwachses ein schwankendes von der Gegend und vom Jahrgange abhängiges zu sein scheint, auch in der Zusammensetzung dieser Bestandteile selbst Schwankungen stattfinden können. Es wird sich jedoch empfehlen, den nachgewiesenen Unterschied zwischen dem Myricylalkohol des Carnaubawachses und dem des Bienenwachses vorläufig festzuhalten. Aufser dem Myricylalkohol ist in dem Bienenwachse noch Cerylalkohol von der Formel $C_{27}H_{56}O$ oder vielleicht auch $C_{26}H_{54}O$, und ein dritter Alkohol von der Formel $C_{25}H_{52}O$ oder $C_{24}H_{50}O$ vorhanden. (Inaug.-Dissert. Naturw. Fakultät Tübingen 1884.)

C. A. Lobry de Bruyn, *Über Propionsäure, Propionylbromid* und *Propionyldicyanid*. Im Oktober 1880 hatte der Vf. auf Anregung von FRANCHIMONT begonnen, reine Propionsäure darzustellen, in der Absicht, die Synthese der *Propionylameisensäure*, $CH_3.CH_2.CO.COOH$, zu bewirken. Einige Zeit danach veröffentlichten indessen CLAISEN und MORITZ (Ber. Chem. Ges. **13**. 2121) eine Arbeit, in welcher sie bereits diese Synthese beschrieben. Der Vf. hat deshalb seine Untersuchungen nicht weiter fortgesetzt, aber da er nach seinem Verfahren ein von CLAISEN und MORITZ abweichendes Resultat erhalten hatte, so veröffentlicht er dasselbe in der vorliegenden Mitteilung.

Zuerst giebt er eine Beschreibung der von ihm in ziemlich grofsen Mengen dargestellten *reinen Propionsäure*. Dieselbe siedet bei 141° (756 mm Druck bei 0°, Thermometer ganz in Dampf), spez. Gewicht 1,001 bei 15°; Schmelzpunkt −23°. Was letztere Zahl betrifft, so ist zu bemerken, dafs PETTERSON und HEDELIUS −23° bis −24° gefunden haben. (Nova Acta Regiae Societatis Scientiarium Upsaliensis de 1879; experimentelle Methoden und Untersuchungen in der physikalischen Chemie S. 32). Es scheint, dafs diese Beobachtung in den Lehrbüchern der Chemie noch nicht notiert worden ist. Die Bestimmung der Dampfdichte dieser Säure bei verschiedenen Temperaturen bietet ein besonderes Interesse. Bekanntlich hat CAHOURS durch eine Reihe genauer Dampfdichtebestimmungen bei verschiedenen Temperaturen gezeigt, dafs bei der Ameisen-, Essig-, Butter- und Valeriansäure die Dampfdichte erst ungefähr 120° über dem Siedepunkte konstant wird. Zur Zeit, als diese Untersuchungen ausgeführt wurden, kannte man die Propionsäure noch nicht genau. Man konnte annehmen, dafs dieselbe sich ebenso verhalten würde, wie ihre Homologen. Der Versuch hat nun diese Annahme bestätigt. Obgleich der Vf. die Mehrzahl seiner Bestimmungen nach der Methode von V. und C. MEYER ausgeführt hat, so dafs seine Zahlen nicht dieselbe Genauigkeit beanspruchen können, wie die von CAHOURS, welcher sich der Methode von DUMAS bedient hatte, so lassen sie doch keinen Zweifel daran, dafs auch die Propionsäure dieselbe Eigentümlichkeit zeigt, wie ihre Homologen. Die theoretische Dampfdichte nach der Formel $C_3H_6O_2$ ist 2,56.

Der Vf. fand 1. im Apparate von GAY-LUSSAC-HOFMANN: a. im Wasserdampfe 4,9; b. im Amylalkoholdampfe 3,2. 2. Nach der Methode von V. und C. MEYER: a. Im Terpentinöldampfe (159°) 3,34, 3,35, 3,23 und 3,20. b. Im Anilindampfe (182°) 3,05, 3,0, 3,07, 3,03, 3,07 und 3,02. c. Im Nitrobenzoldampfe (205°) 2,77, 2,85, 2,84, 2,8 und 2,8. d. Im p-Nitrotoluoldampfe (234°) 2,7, 2,69, 2,7.

Es scheint, dafs die Gegenwart der kleinen Menge Glaswolle im unteren Teile des Apparates eine kondensierende Einwirkung auf die Dämpfe ausübt, wenigstens wenn man bei niederer Temperatur arbeitet, z. B. in Terpentinöldampf. In der That wurde in einem Apparate ohne Glaswolle im Terpentinöldampfe gefunden 3,1, 3,04 und 3,12. Diese Differenz in den Zahlen verschwindet mit der Erhöhung der Temperatur. Man weifs übrigens, dafs die Gegenwart von Glaswolle oder Asbest auch eine Zersetzung der Dämpfe einiger Substanzen veranlassen kann. Es ist deshalb vorzuziehen, kleine offene Röhrchen von sehr dünnem Glase anzuwenden, welche, wenn man die Glaswolle wegläfst, eine Zertrümmerung des Glasgefäfses nicht befürchten lassen. Aus den obigen Zahlen ergiebt sich, dafs die Dampfdichte der Propionsäure bei einer Temperatur, welche 100° über ihrem Siedepunkte liegt, ihren theoretischen Wert noch nicht erreicht hat.

Von dieser reinen Propionsäure ausgehend, hat der Vf. durch tropfenweisen Zusatz von Phosphortribromid das *Propionylbromid* dargestellt. Anfangs findet keine wahrnehmbare Reaktion statt. Die Flüssigkeit bleibt klar und die Temperatur erhöht sich nicht. Nach einiger Zeit, wenn man kontinuierlich schüttelt, beginnen sich auf dem Boden des Gefäfses Tröpfchen zu vereinigen, und zugleich bemerkt man, dafs die Flüssigkeit ein stärkeres Lichtbrechungsvermögen annimmt. Durch Fraktionieren erhielt man ein bei 103—104° (759 mm [0°] Thermometer ganz in Dampf) siedendes Produkt; spez. Gewicht 1,52 bei 9,5°. Die Analyse ergab die Formel C_3H_5OBr. SESTINI, der zuerst (1869) dieses Bromid dargestellt hat, giebt den Siedepunkt 96—98° an. Derselbe hat aber mit zu geringen Mengen einer nicht vollständig reinen Säure gearbeitet, während der Vf. 80 bis 100 g ganz konstant bei 103,5- 104° überdestillierte.

Überdies steht diese letzte Zahl mehr im Einklange mit denen der übrigen Bromide, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

	Siedepunkte der Säuren	Siedepunkte der Bromide	Differenzen	Differ. d. Bromide untereinander
Essigsäure . . .	118°	81°	37°	22,5—23°
Propionsäure . .	141°	103,5—104°	37—37,5°	24,5—24°
Buttersäure, normal .	163°	128°	35°	—

Zur Darstellung des *Propionylcyanids* verfuhr der Vf. folgendermafsen:

Zuerst arbeitete er nach den Angaben von CLAISEN und MORITZ, d. h. er erhitzte

in geschlossenen Röhren ein Gemenge Propionylbromid und Cyansilber auf 100° (CLAISEN und MORITZ wendeten Propionylchlorid an). Da aber schon bei gewöhnlicher Temperatur eine ziemlich lebhafte Reaktion eintritt, so versetzte er eine ätherische Lösung des Bromides mit der molekularen Menge Cyansilber in kleinen Portionen. Durch Abkühlen des Ballons konnte vermieden werden, daſs der Äther ins Sieden kam. Nach beendigter Reaktion wurde filtriert und nach einiger Zeit schieden sich aus der ätherischen Lösung schöne Krystalle ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man diese vollkommen rein. Der neue Körper schmilzt bei 59°, ist sehr löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, wenig löslich in Wasser; er krystallisiert in langen, wahrscheinlich klinorhombischen Prismen. Die Analyse ergab die Formel $C_5H_5O.CN$. Da dieser Körper ungefähr zwischen 200 und 210° zu sieden beginnt, so bestimmte der Vf. die Dampfdichte in einem Apparate von GAY-LUSSAC-HOFMANN und erhitzte durch Kresoldämpfe. Es ergab sich bei zwei Versuchen 5,43 und 5,8, berechnet nach der Formel $(CH_3.CH_2.COCN)_2$ 5,74, woraus folgt, daſs dieser Körper ein Dipropionylcyanid ist.

Auch CLAISEN und MORITZ haben die Bildung eines Dipropionylcyanids als Nebenprodukt angegeben und nannten dasselbe *Dipropionyldicyanid*. Ihr Körper ist aber flüssig. Gleichwohl ist es möglich, daſs er mit dem des Vf's. identisch ist und nur im Zustande der Überschmelzung bleibt, da die Siedepunkte nahezu gleich sind. Jedoch will dem Vf. diese Annahme in anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher der Körper krystallisiert, problematisch erscheinen.

Übrigens stehen in bezug auf die molekulare Gröſse des flüssigen Körpers die Angaben von CLAISEN und MORITZ einerseits und MORITZ andererseits miteinander in Widerspruch. Während jene (a. a. O.) ihren Körper auf grund der Dampfdichtebestimmung als Dipropionyldicyanid erklären, giebt dieser in einer später erschienenen Abhandlung (Beiträge zur Kenntnis der Fettsäurecyanide, Dissert. Göttingen 1881. 18) an, daſs diese Bestimmung nicht ausgeführt ist und daſs nur die Analogie jenes Körpers mit dem Diacetyldicyanid von HÜBNER, d. h. die fast vollkommene Identität der beiden Siedepunkte veranlaſst hat, die doppelte Formel anzunehmen. Wenn dem so ist, so erscheint es nicht erwiesen, daſs der flüssige Körper von CLAISEN und MORITZ ein Dipropionylcyanid sei, übrigens muſs man den Körper von HÜBNER als analog mit dem des Vf's. ansehen, da beide fest sind. (Der Körper von HÜBNER schmilzt bei 69°.) Immerhin ist es bemerkenswert, daſs man, wenn man von dem Propionylchlorid ausgeht, abgesehen von Nebenprodukten, Propionylcyanid erhält, während bei Anwendung des Bromides nur die polymere Verbindung entsteht. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **3**. 387—91. Leiden.)

C. A. Lobry de Bruyn, *Krystallographische Untersuchungen. Beweis der Identität der beiden Orthostellen im Benzolkerne.* Der Vf. hat die Körper, deren Entstehung aus Kaliumäthylat, resp. Kaliummethylat und Oxyäthylnitrobenzonitril, resp. Oxymethylnitrobenzonitril (1, 2, 6, CN auf 1) er im vorigen Jahre beschrieben hat (**84**. 122) krystallographisch gemessen. Aus der vollkommenen Übereinstimmung der erhaltenen Zahlen folgt, wie der Vf. bereits vermutete, daſs die beiden Körper, welche einerseits durch Einwirkung von Kaliummethylat auf Oxyäthylnitrobenzonitril, und andererseits durch Einwirkung von Kaliumäthylat auf Oxymethylnitrobenzonitril entstehen, identisch sind. Die folgenden Gleichungen stellen die Reaktion dar:

$$C_6H_3.OC_2H_5.CN.NO_2 + KOCH_3 = C_6H_3.OC_2H_5.CN.OCH_3 + KNO_2$$
$$C_6H_3.OCH_3.CN.NO_2 + KOC_2H_5 = C_6H_3.OCH_3.CN.OC_2H_5 + KNO_2.$$

Die direkte Schluſsfolgerung, welche man aus dieser Identität ziehen kann, besteht darin, daſs die beiden Stellen, welche durch die Oxymethyl- und Oxyäthylgruppe in dem Benzolkerne eingenommen werden, symmetrisch in bezug auf die Cyangruppe gelegen sind. Nun hat der Vf. früher gezeigt, daſs man den Körper $C_6H_3.OCH_3.CN.OCH_3$ (entstanden durch Einwirkung von Kaliumäthylat auf Oxymethylnitrobenzonitril) zuerst in eine Dioxymethylbenzoesäure und dann in γ-Resorcylbenzoesäure umwandeln kann, deren Konstitution nach TIEMANN und PARISIUS (Ber. Chem. Ges. **13**. 2354) $C_6H_3(OH)_2COOH.1.2.6$ (COOH auf 1) ist. Die Bildung dieser Säure steht auch in vollkommener Übereinstimmung mit der symmetrischen Stellung der beiden Oxyalkylgruppen, welche übrigens, wie man aus gewissen Umwandlungen schlieſsen kann, die Stellen der Hydroxylgruppen im Resorcin einnehmen. Es folgt daraus, daſs diese beiden Stellen die Orthostellen sind, und demnach bilden die obigen beiden Reaktionen einen neuen und ziemlich einfachen Beweis für die Identität der beiden Orthostellen im Benzolkerne. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **3**. 383—86. Paris.)

A. Villiers, *Über die Nitroderivate des Äthylenwasserstoffes.* 1. Wie der Vf. früher (**84**. 258) gezeigt hat, entsteht die Verbindung $C_4K_2(NO_4)_4$ durch Reduktion der Kaliumverbindung des Tetranitroäthylenbromids $C_4Br_2(NO_4)_4 2KO$. Frisch bereitet bildet es schöne

Krystalle von schwefelgelber Farbe, erleidet aber nach einigen Tagen eine Zersetzung, welche allmählich weiter geht und sich erst nach längerer Zeit verändert. Dabei verwandeln sich die Krystalle in eine amorphe lilabraune Masse, behalten aber ihre Form. Kaliumdicarbonat ist eins der hauptsächlichsten Produkte dieser Zersetzung. Aufserdem bilden sich kleine Mengen einer sehr unbeständigen Verbindung, deren Natur der Vf. nicht bestimmen konnte, und welche eine intensiv rote Lösung giebt. Die krystallisierte Verbindung, welche dieser Körper mit Kaliumsulfat eingeht, unterliegt derselben spontanen Zersetzung. Wird der Körper $C_4K_2(NO_4)_4$ bei Gegenwart von Kali mit Chlor, Brom oder Jod behandelt; so entsteht das Chlorid, resp. Bromid oder Jodid des Tetranitroäthylens verbunden mil Kali: $C_4Cl_2(NO_4)_4 2KO$; $C_4Br_2(NO_4)_4 2KO$; $C_4J_2(NO_4)_4 2KO$.

2. Der Vf. hat bereits das Bromid beschrieben, welches dazu dient, die Verbindung $C_4K_2(NO_4)_4$ zu erhalten. Er fügt jetzt nur noch hinzu, dafs die wässerige Lösung nur bei Gegenwart von überschüssigem Kali beständig ist. Löst man den Körper in reinem Wasser, so dissociiert er sich langsam, und die Lösung scheidet nach einiger Zeit eine ölige, farblose Flüssigkeit ab, welche Tetranitroäthylenbromid zu sein scheint. Gießt man in eine gesättigte, wässerige Lösung des Bromids eine Lösung von Silbernitrat, so bildet sich durch Wechselzersetzung die Verbindung $C_4Br_2(NO_4)_4 2AgO$, welche in schönen glänzenden Nadeln von goldgelber Farbe krystallisiert. Dieser Körper detoniert bei 100°; auf 40° erhitzt, explodiert er bei der geringsten Berührung. Bei gewöhnlicher Temperatur läfst er sich durch Stofs oder Schlag nicht zum Explodieren bringen. Er läfst sich in der Dunkelheit unzersetzt aufbewahren, schwärzt sich aber im Lichte.

3. Die Kaliumverbindung des Tetranitroäthylenchlorids $C_4Cl_2(NO_4)_4 2KO$ ist ein krystallisierter strohgelber Körper, welcher bei 147° detoniert.

4. Die Verbindung des Jods $C_4J_2(NO_4)_4 2KO$ krystallisiert in schönen gelben Blättchen mit orangenem Reflex, welche sich unter Schwärzung rasch verändern.

5. Es ist zu bemerken, dafs mit Ausnahme des letzteren Körpers, welcher die gewöhnliche Unbeständigkeit zahlreicher Jodverbindungen besitzt, die Verbindungen, welche die Chloride, Bromide und Jodide des Tetranitroäthylens mit Metalloxyden eingehen, eine viel gröfsere Beständigkeit besitzen, als die Verbindung $C_4K_2(NO_4)_4$, in welcher das Metall für den Wasserstoff des Kohlenstoffes substituiert ist, und welche eine spontane Veränderung bis zu ihrer vollständigen Zersetzung erleidet. Auch ist die Explosion dieses Körpers beim Erwärmen viel heftiger.

Die Versuche, welche der Vf. gemacht hat, um die Reduktion des Tetranitroäthylenbromids noch weiter zu treiben, um Körper von alkalischer Funktion zu erhalten, haben nur zu einer vollständigen Zersetzung des Cyanwasserstoffes, Bromwasserstoffes und Ammoniaks geführt. (Bull. Paris **43**. 322—24. 5. April. Paris. Soc. Chim.)

R. D. Silva, *Über die Darstellung einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe.* Nach der Entdeckung der allgemeinen Methode von FRIEDEL und CRAFTS hat der Vf. zu wiederholten Malen die Bildung einer gewissen Zahl von Kohlenwasserstoffen angezeigt, ohne dafs es ihm bis jetzt möglich gewesen wäre, eine ausführlichere Mitteilung seiner Untersuchungen zu bringen. Vielleicht haben die vorläufigen Notizen eine nicht hinreichende Publizität erlangt, um andere Chemiker zu verhindern, Versuche, die der Vf. bereits ausgeführt hat, anzustellen; deshalb giebt er in dem Folgenden eine Zusammenstellung seiner bisherigen Arbeiten mit Angabe der Resultate, um sich das Recht zu wahren, eine Untersuchung, auf die er bereits viel Arbeit und Zeit verwendet hat, zu vollenden.

Der zuerst erhaltene Kohlenwasserstoff, das Isopropylbenzol, war das Resultat der Einwirkung von Isopropylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Der Vf. begegnete später diesem Cumol unter den sekundären Produkten bei der Darstellung anderer Kohlenwasserstoffe, und zwar jedesmal unter besonderen Bedingungen und namentlich, wenn der Versuch in etwas grofsem Mafsstabe ausgeführt wurde. Diese Resultate veranlafsten ihn, die Versuche nach dieser Richtung hin zu verfolgen, um die verschiedenen Verbindungen, welche sich dabei bilden, zu isolieren und genauer zu untersuchen.

Isopropylbenzol C_6H_5-β-C_3H_7. Dieser Kohlenwasserstoff wurde erhalten:

1. Direkt, a. durch Einwirkung von Isopropylchlorid auf Benzol und b. durch Einwirkung von normalem Propylchlorid auf Benzol.

2. Indirekt und als Nebenprodukt a. durch Einwirkung von Allylchlorid auf Benzol, wobei als Hauptprodukt Diphenylpropan $CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.(C_6H_5)$ entstand.

Das bei dieser Reaktion auftretende Isopropylbenzol kann als das Resultat des Austrittes des Restes (C_6H_4) aus dem Molekül des Diphenylpropans betrachtet werden.

$$CH_2 - CH.C_6H_5 - CH_2.C_6H_5 = CH_3 - CH.C_6H_5 - CH_3 + C_6H_4.$$

b. Bei der Einwirkung von Methylchloracetol (FRIEDEL) $CH_3.CCl_2.CH_3$ und von Monochlorpropylen auf Benzol, wobei als Hauptprodukt ein Diphenylpropan $CH_3.C(C_6H_5)_2.CH_3$ entstand, welches isomer mit dem vorhergehenden ist.

Eigenschaften des Isopropylbenzols. Dieser Kohlenwasserstoff bildet eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von ziemlich angenehmem Geruch, siedet bei 151—152° und hat das spez. Gewicht 0,8776 bei 0° und 0,8577 bei 25°. Der von normalem Propylchlorid stammende Kohlenwasserstoff siedet bei 152,5—153,5° und hat das spez. Gewicht 0,87798 bei 0° und 0,85766 bei 25°. Beide Kohlenwasserstoffe wurden analysiert.

Diisopropylbenzol. $C_6H_4<^{\beta.C_3H_7}_{\beta.C_3H_7}$ wurde wie das vorige als Nebenprodukt bei Einwirkung von Isopropylchlorid und Propylchlorid auf Benzol erhalten. Der Vf. kann nicht sagen, ob diese beiden Produkte identisch sind oder nicht.

α. Das vom Isopropylchlorid stammende Produkt ist farblos und riecht ähnlich, wie Isopropylbenzol, aber angenehmer. Bei einer Darstellung wurden 22 g erhalten, welche zwischen 200 und 205° siedeten. Der Siedepunkt wurde bei 759 mm Druck auf 202° bestimmt. Die Analyse ergab die obige Formel.

β. Der von dem normalen Propylchlorid abgeleitete Kohlenwasserstoff besitzt ebenfalls einen angenehmen Geruch, und zwar noch angenehmer. Es wurde (im Juli 1879) eine ziemlich beträchtliche Menge erhalten, welche nach einer grofsen Zahl fraktionierter Destillationen zwischen 204—208° bei 759 mm siedete, während die Temperatur des Laboratoriums 22,5° war. Der Siedepunkt wurde gleich 206° bestimmt.

Isopropyltoluol, $C_6H_4<^{CH_3}_{\beta.C_3H_7}$, dargestellt durch Einwirkung von Isopropylchlorid auf Toluol bei Gegenwart von Chloraluminium und vielleicht auch durch Einwirkung von normalem Propylchlorid auf Toluol.

Dieser Kohlenwasserstoff bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von einem dem Camphercymol ähnlichen Geruche; er siedet bei 172—173° bei gewöhnlichem Drucke und besitzt das spez. Gewicht 0,86948 bei 0°, bezogen auf Wasser von 0° und 0,86211 bei 25°, bezogen auf Wasser von 25°. Die Analyse ergab die obige Formel.

Das durch Einwirkung von normalem Propylchlorid auf Toluol entstandene Cymol bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruche, welcher ganz verschieden von dem des Camphercymols ist; es siedet zwischen 180 und 182° bei gewöhnlichem Drucke. Nähere Angaben kann der Vf. zur Zeit nicht machen. Es ist klar, dafs der fragliche Kohlenwasserstoff sehr gut das umgewandelte Radikal Propyl enthalten kann, und dafs die Differenz in den beobachteten Eigenschaften von einer verschiedenen Stellung der Alkoholgruppe im Benzolkerne herrühren kann. Vielleicht läfst sich hierüber später noch Näheres erforschen.

Schliefslich teilt der Vf. mit, dafs bei der Einwirkung von Isopropylchlorid auf Toluol Diisopropyltoluol entsteht, dessen Siedepunkt ein wenig höher, als 200° liegt. Dieser niedrige Siedepunkt schien dem Vf. die Annahme zu rechtfertigen, dafs das Produkt nichts anderes, als Diisopropylbenzol sei, in welchem Falle dann eine Methylgruppe aus dem Toluolmolekül ausgetreten sein würde. Ein ebenfalls über 200° siedendes Produkt, welches zweimal substituiert sein mufs, bildet sich gleichfalls bei der Einwirkung von normalem Propylchlorid auf Toluol. (Bull. Paris **43**. 317—22. 5. April. Paris, Soc. Chim.)

Alfred Behrmann, *Über die Konstitution der als Umbildungsprodukt der Citramide entstehenden Monocarbonsäure des Pyridins.* Von den Derivaten der Citronensäure ist das Amid bis heute so gut wie unbekannt geblieben. Von den drei gewöhnlichen Methoden zur Darstellung der Amide kommt nur für die Citramide die alte Liebig'sche: Behandeln eines Säureäthers mit Ammoniak, in betracht, da sich ein Chlorid der Citronensäure nach Pebal (Lieb. Ann. **98**. 81) auf einfachem Wege nicht erhalten läfst, und auch die Versuche, aus dem Ammoniumsalze das Amid herzustellen, nicht zu dem gewünschten Resultate geführt hatten.

Zur Darstellung des *Citramids* wurde der Citronensäuremethyläther gewählt, welcher mit sehr starkem, wässerigem Ammoniak (0,88 Volumgewicht) übergossen wurde. Auch alkoholisches Ammoniak führt den Methyläther in das Amid über, jedoch erfolgt die Umwandlung schwieriger, als mit wässerigem Ammoniak. Das Citramid ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich; von Alkohol, Äther und den übrigen neutralen Lösungsmitteln wird es nicht oder nur spurenweise aufgenommen.

Es läfst sich ohne Zersetzung bis auf 180—190° erhitzen, wird von Säuren in Citronensäure und Ammoniak gespalten, wobei unter gewissen Umständen eigentümliche Umbildungsprozesse erscheinen. Ein Acetylderivat und die für die Amide charakteristische Quecksilberverbindung hat sich nicht erhalten lassen.

Die Mutterlauge des Citramids setzt beim Vermischen mit gewöhnlicher Salpetersäure, Alkohol und Äther die bei 158° schmelzenden Krystalle der *Citradiaminsäure*, $C_6H_5O_4(NH_2)_2OH$, ab. Versetzt man die eingedickte Mutterlauge des Citramids mit der richtigen Menge Ammoniak und Silbernitrat, so erhält man das *citromonaminsaure Silber*, $C_6H_5O_4(NH_2)(AgO)_2$, welches beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff die *Citromonamin-*

säure liefert. Die Eindickung der Lösung derselben muſs im Vakuum vorgenommen werden. Der dabei gewonnene Rückstand wird in wenig Alkohol gelöst und mit Ligroin versetzt, wobei die bei 138° schmelzende Säure in hygroskopischen Krystallen erhalten wird. Läſst man schwächeres Ammoniak auf den obigen Methyläther einwirken, so entstehen die beiden Aminsäuren als Hauptprodukt.

Löst man das Citramid in dem vier- bis fünffachen Gewichte Schwefelsäure (mit 70—75 p. c. H_2SO_4) und gieſst die Lösung in das zwei- bis dreifache Volum kalten Wassers, so scheidet sich ein gelbes Pulver ab, welches sich auch bei der nämlichen Behandlung der Citraminsäure bildet. Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_6H_5NO_4$, eine Verbindung, welche Vf. *Citrazinsäure* nennt; dieselbe ist in Wasser wenig löslich und wird auch von den übrigen neutralen Lösungsmitteln nicht aufgenommen, wohl aber von Alkalien und den Carbonaten derselben. Die Lösungen der Citrazinate färben sich an der Luft schnell bläulich mit einem Stich ins Grünliche. Besonders auffallend ist diese Erscheinung bei der ammoniakalischen Lösung, welche nach einiger Zeit die tiefdunkelblaue Farbe des Kupferoxydammoniaks annimmt. Alkalinitrite färben die Citrazinsäure tief blau. Die Säure verträgt eine Temperatur von 250° ohne Zersetzung; über 300° verkohlt sie, ohne zu schmelzen. Beim Behandeln, selbst beim Schmelzen mit Alkali tritt keine Ammoniakentwicklung auf; in der Schmelze findet sich Cyankalium und auch Oxalsäure. Die Säure ist zweibasisch; ihr *Methylderivat* $C_5H_4(CH_3)NO_4$ bildet glänzende Blättchen; dieses, sowie das *Äthylderivat* besitzen saure Eigenschaften und lösen sich in Ammoniak mit gelber Farbe auf. Das Barium-, Blei- und Calciumsalz dieser Äthersäuren enthalten $^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Das *Acetylderivat*, $C_5H_3(C_2H_3O)_2NO_4$ entsteht aus der Säure und Essigsäureanhydrid und zersetzt sich mit Wasser und Alkohol leicht. — Mit Zinn und Salzsäure behandelt, geht die Citrazinsäure in die Tricarballylsäure über.

Die gewonnenen Ergebnisse, sowie der Übergang der Citrazinsäure in Pyridinverbindungen, welche nachstehend besprochen werden, machen es unzweifelhaft, daſs diese Säure eine *Dioxypyridincarbonsäure* $C_5H_2(OH)_2NCOOH$ ist.

Digeriert man die Citrazinsäure mit Phosphorpentachlorid unter Zufügen von etwas Phosphoroxychlorid, so löst sich die Säure unter Entwicklung von Salzsäure auf. In Wasser gegossen, scheidet sich aus dieser Lösung ein stechend riechendes Öl aus, welches sich bei längerer Berührung mit Wasser in Citrazinsäure zurückverwandelt; die Lösung enthält demnach wohl das Chlorid der Säure.

Beim Erhitzen der Citrazinsäure mit Phosphorpenta- und -Oxychlorid im geschlossenen Rohr auf 250° gewinnt man farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 210°, welche *Dichlorpyridincarbonsäure*, $C_5H_2Cl_2N.COOH$, sind; das Silbersalz derselben krystallisiert in prachtvollen Nadeln. Diese Säure ist isomer mit der von Ost aus der Komenaminsäure in ähnlicher Weise gewonnenen Verbindung. Die Dichlorpyridincarbonsäure geht bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in die Verbindung $C_5H_4N.COOH$ über, welche bei 306° schmilzt und als die γ-Pyridinsäure oder Isonicotinsäure erkannt wurde. (Skraup, **80**. 169.)

Vollführt man die Reduktionen der Dichlorpyridinsäure mit Jodwasserstoff unter Zusatz von etwas gewöhnlichem Phosphor, so resultiert eine bei 142 — 144° siedende Base, welche sich als methyliertes Pyridin, in diesem Falle also als *Parapicolin*, $C_5H_4(CH_3)N$, erwies und bei der Oxydation mit Permanganat wieder die Parapyridincarbonsäure (Isonicotinsäure), Schmelzpunkt 306°, lieferte. Es ist dies das dritte bekannte Picolin. (Inaug.-Dissertat. 25. März 1885. Berlin, vgl. **85**. 181.)

James H. Stebbins, *Über einen neuen grünen Farbstoff aus Benzylmethylanilin.* — Vorläufige Mitteilung. E. und O. Fischer haben gezeigt, daſs Benzaldehyd bei Gegenwart einer wasserentziehenden Substanz, z. B. Chlorzink mit tertiären Aminen, z. B. Dimethylanilin, verbunden werden kann und eine Leukobase eines neuen interessanten Farbstoffs giebt. Sie erhielten aus Benzaldehyd und Dimethylanilin die Leukobase des Bittermandelölgrüns oder *Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols*, welches identisch mit Doebners Malachitgrün ist, das dieser aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin darstellte.

Der Vf. hat die Einwirkung des Benzaldehyds auf andere tertiäre aromatische Amine versucht und wählte zu diesem Zweck eine neue Verbindung, welche er durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Methylanilin erhielt und *Benzylmethylanilin* nannte (s. folgende Mitteilung). Diese neue tertiäre Base wurde nach den Angaben von E. und O. Fischer behandelt. Zwei Teile derselben wurden mit einem Teil Benzaldehyd und einem Teil geschmolzenen Chlorzink gemischt und im Wasserbad erhitzt, bis der Geruch nach Benzaldehyd nahezu verschwunden war. Die geschmolzene Masse wurde in einer Flasche mit überschüssigem, kaustischem Natron versetzt und Dampf hindurch geleitet, um allen noch unveränderten Benzaldehyd oder Benzylmethylanilin zu vertreiben. Die rückständige Masse wurde dann mit Äther geschüttelt und von dem Zinkniederschlag abfiltriert. Beim Abdampfen des Äthers erhielt man ein dickes, gelblich gefärbtes Öl, welches selbst nach längerem Stehen noch keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Dieses Öl ist die Leuko-

base eines grünen Farbstoffs und wird vom Vf. *Dimethyldiparaamidoditolylphenylmethan* genannt. Es entsteht nach folgenden Gleichungen:

1.

$$C_6H_5NH.CH_3 + C_6H_5CH_2Cl = C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5CH_2\end{matrix} + HCl.$$

2.

$$C_6H_5CH\begin{matrix}H\\O\\H\end{matrix}\begin{matrix}C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\CH_2-C_6H_5\end{matrix}\\C_6H_4N\begin{matrix}CH_2-C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\end{matrix} = C_6H_5CH\begin{matrix}C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\CH_2-C_6H_5\end{matrix}\\C_6H_4N\begin{matrix}CH_2-C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\end{matrix} + H_2O.$$

Diese Leukobase geht bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln in einen schönen grünen Farbstoff über. (Journ. Amer. Chem. Soc. **7**. 40—41.)

James H. Stebbins, *Benzylmethylanilin.* — Diese Verbindung wird folgendermafsen dargestellt. Ein Teil Methylanilin und zwei Teile Benzylchlorid werden am Rückflufskühler vier Stunden im Sieden erhalten. Das unveränderte Benzylchlorid wird dann abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Zwischen 192° und 210° geht unverändertes Methylanilin über. Die Temperatur steigt auf 317° und von hier bis auf 360°. Die zwischen 317° und 360° übergehende Fraktion besitzt eine hellgelbe Farbe und einen angenehmen aromatischen Geruch; sie ist wenig löslich in wässeriger Salzsäure und giebt beim Behandeln mit Natriumnitrit eine Nitorsoverbindung. Letztere wird durch Zinkstaub zu einer farblosen Lösung reduziert, wobei wahrscheinlich eine Paraamidoverbindung entsteht. Die NO-Gruppe mufs demnach in dem Benzolkern enthalten sein, so dafs die Substanz ein tertiäres Amin ist. Wird sie mit Chloranil in der Kälte behandelt, so entsteht ein tiefblauer Farbstoff, welcher beim Erhitzen grün wird. Diese Substanz ist deshalb wahrscheinlich Benzylmethylanilin gemischt mit anderen Substanzen, deren Natur noch zu bestimmen ist. (Journ. Amer. Chem. Soc. **7**. 42. Februar.)

H. v. Pechmann und **W. Welsh**, *Über die Bildung von Pyridinderivaten.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 145—55. Mai; C.-Bl. 1885. 185.)

P. Cazeneuve, *Über einen Monochlormonobromcampher.* Behandelt man den normalen Monochlorcampher α mit der theoretischen Menge Brom, so verwandelt er sich in Monochlormonobromcampher:

$$C_{10}H_{15}ClO + 2Br = C_{10}H_{14}ClBrO + HBr.$$

Dieses disubstituierte Derivat wurde erhalten durch fünfstündiges Erhitzen von 18 g Monochlorcampher mit 16 g Brom in einer geschlossenen Röhre auf 110°. Die dadurch entstandene rötliche bromwasserstoffhaltige Flüssigkeit wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, um jede Spur Säure zu entfernen. Dann löste man sie in 93prozentigem Alkohol und kühlte die Lösung ab. Hierbei schied sich eine halbflüssige, gelbliche Masse ab, in der sich bald Krystalle bildeten, die man durch Lösen in Alkohol etc. reinigte. Die Krystalle haben die obige Zusammensetzung. Sie besitzen einen schwachen Geruch und einen bitteren Geschmack, sind in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig löslich, in siedendem Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich; Schmelzpunkt 95—96°. Rotationsvermögen in Chloroform $[\alpha]_j = +78°$. Die Verbindung läfst sich nicht unzersetzt destillieren, sondern schwärzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff.

Die krystallinische Natur dieses substituierten Camphers, sein hoher Schmelzpunkt, seine ziemlich grofse Löslichkeit in kaltem Alkohol und sein allgemeines Aussehen berechtigen dazu, ihn zur Reihe α zu rechnen, welche von dem Vf. die normale Reihe genannt worden ist. Er unterscheidet sich von einem isomeren Produkte, mit dessen Untersuchung der Vf. beschäftigt ist, und der nach seinen physikalischen Eigenschaften der Reihe β angehört. (C. r. **100**. 802—803. [16.*] März.)

P. Cazeneuve, *Über einen isomeren Monochlormonobromcampher.* Dieser bildet sich bei der Darstellung der gewöhnlichen Verbindung gleicher Zusammensetzung (vgl. vorige Mitt.). (C. r. **100**. 859—60. [23.*] März.)

W. R. Hodgkinson, *Über das Fluoren.* In zwei früheren Mitteilungen (**83**. 216; **84**. 536) hat der Vf. gezeigt, dafs das Fluoren sowie seine Derivate sich leicht zu einem Doppelmolekül kondensieren. Diese Wirkung tritt ein, wenn Fluoren für sich allein oder in Berührung mit oxydierenden Substanzen stark erhitzt wird. Früher wurden zwei isomere *Difluorene* beschrieben, welche aus dem roten Körper erhalten worden waren, der

bei der Einwirkung von Fluoren auf rotglühendes Mangansuperoxyd entsteht. Der rote Körper war unter vermindertem Drucke destilliert worden, weil man seine Farbe durch Umkrystallisieren nicht beseitigen konnte und, das Destillat wurde dann aus Essigsäure umkrystallisiert. Seitdem hat der Vf. gefunden, daſs der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$ (Schmelzpunkt 246°) *Paradifluoryl* genannt, durch Destillieren unter vermindertem Drucke teilweise, wenn nicht ganz zersetzt wird, wenn man aber das Rohprodukt nur soweit destilliert, um die Hauptmenge des unveränderten Fluorens zu trennen, und den stark gefärbten Rückstand dann mit abgekühlten Äther behandelt, welcher die rotgefärbte Substanz und etwas unverändertes Fluoren löst, so bleibt ein nur sehr schwach gefärbter Rückstand des Kohlenwasserstoffes $C_{26}H_{18}$ übrig. Das Rohprodukt beträgt ungefähr 10 p. c. des angewendeten Fluorens und enthält wenigstens drei Isomere von der Formel $C_{26}H_{18}$. Von diesen ist bis jetzt nur das eine, welches die gröſste Menge bildet und bei 246° schmilzt, genauer untersucht worden. Es bildet lange, in kaltem Äther oder Chloroform sehr wenig lösliche und in heiſser Essigsäure nur mäſsig lösliche Prismen. Bei gelindem Erwärmen über den Schmelzpunkt zersetzt es sich und bildet andere Kohlenwasserstoffe von niedrigerem Schmelzpunkte und eine reichliche Menge kohliger Substanz. Es läſst sich nicht leicht bromieren; eine kalte Lösung in Chloroform kann mit Brom behandelt werden, ohne daſs eine Wirkung eintritt; beim Erwärmen bildet sich eine Tetrabromverbindung, welche in allen Lösungsmitteln auſserordentlich schwer löslich ist und bei 302° unter Zersetzung schmilzt. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure giebt der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$ eine Dinitroverbindung. Er läſst sich nicht leicht oxydieren; die essigsaure Lösung muſs zu diesem Zwecke mit einem groſsen Überschusse von CrO_3 gekocht werden. Das Produkt krystallisiert in rhombischen Nadeln, welche unverändert sublimieren. Es hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{14}O_2$ und ist wahrscheinlich ein Oxyd und kein Chinon. Alkalien, Brom und Salpetersäure wirken kaum darauf ein.

Die Dihaloidderivate des Fluorens, welche in des Vf. früheren Mitteilungen erwähnt wurden, werden im Widerspruche mit den Angaben von VAN DORP und anderen leicht durch Alkalien zersetzt, indem die Halogene abgeschieden werden und Difluorenverbindungen entstehen. Mit konzentrierter Kalilauge ist die Einwirkung sehr heftig, und man erhält nicht leicht reine Produkte. Die Einwirkung von alkoholischem Kali geschieht weniger heftig, aber das beste Resultat wurde durch Natriumäthylat erhalten. Löst man $C_{13}H_8Br_2$ in Alkohol und setzt Natrium hinzu, so entsteht eine grüne Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser und Erhitzen ein glänzendes, rotes Krystallpulver abscheidet, das auſserordentlich schwer löslich ist. Nach der Analyse hat es die Zusammensetzung $C_{26}H_{14}Br_2O$. Dieser Körper krystallisiert aus siedendem Cumol oder Essigsäureanhydrid in roten mikroskopischen Prismen, welche über 360° schmelzen; das Chlorderivat verhält sich analog.

Es scheint möglich, daſs dieser Körper durch gleichzeitige Einwirkung von Brom und Kali auf Fluoren entsteht; übrigens wurde gefunden, daſs das Hauptprodukt Monobromfluoren ist, welches identisch mit dem bereits beschriebenen ist und bei 103—104° schmilzt. Dies ist eine vorzügliche Methode zur Darstellung der Monohaloidderivate des Fluorens, weil bei dem gewöhnlichen Verfahren meist Dihaloidderivate gebildet werden. Natriumäthylat wirkt auf Monobromfluoren ein. Das Produkt ist ein gelber, bromfreier Körper.

Ein Mononitrofluoren wurde durch sehr vorsichtigen Zusatz der berechneten Menge Salpetersäure zu der abgekühlten Lösung des Fluorens in Essigsäure erhalten: es bildet kleine, in heiſsem Alkohol sehr lösliche, bei 151° schmelzende Prismen. Die Amidoverbindung hieraus ist ziemlich unbeständig. Durch Erhitzen des Nitrofluorens über seinen Schmelzpunkt wird es zersetzt, und der dabei entstehende Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{10}$ ist nicht identisch mit einem der aus Fluoren direkt erhaltenen. (Chem. N. **51**. 149—50. 27. [19.] März. London. Chem. Soc.)

L. Brieger, *Über Ptomaine.* Der Vf. giebt in der vorliegenden Monographie eine zusammenfassende Darstellung seiner zum Teil schon früher publizierten Arbeiten über die bei der Fäulnis entstehenden giftigen basischen Substanzen. Die einzelnen Abschnitte handeln: A. Über die Ptomaine bei der Fibrinverdauung. B. Über Ptomaine aus faulem Fleisch. C. Über Ptomaine bei der Fischfäulnis. D. Über Ptomaine aus Käse. E und F. Ptomaine aus Leim und Hefe. G. Über die Genese der Ptomaine. (Berlin 1885; siehe auch Med. C.-Bl. **23**. 212—14. Ende März.)

Richard Maly, *Untersuchungen über die Oxydation des Eiweiſs mittels Kaliumpermanganat.* (Monatsh. **6**. 107—56. [5.*] Febr. Graz.)

A. W. Hofmann, *Beiträge zur Kenntnis der Coniingruppe.* (Math.-naturw. Mitt. d. Akad. zu Berlin 1884. 703—52.)

H. A. Miers, *Krystallographie des Bromstrychnins.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 144 bis 145. März; C.-Bl. 1885. 188.)

W. A. Shenstone, *Alkaloide der Brechnufs.* (Journ. Chem. Soc. **47.** 139—43. März; C.-Bl. 1885. 188.)

Carl Amthor, *Über das Nucleïn der Weinkerne. Reifestudien an Weinkernen.* Das Nucleïn wurde nach den Angaben KOSSEL's (**80.** 571) hergestellt; dasjenige der Weinkerne zersetzt sich in alkalischer Lösung rasch, entwickelt beim Erhitzen den beim Verbrennen stickstoffhaltiger Körper entstehenden Geruch und hinterläfst beim Glühen unter Verlust von Phosphor (ein Präparat enthielt nach der Veraschung 18,6 p. c. Phosphor weniger, als nach dem Zerstören mit Soda und Salpeter) geringe Mengen einer sauer reagierenden Asche. Es wird durch siedendes Wasser unter Abspalten von Phosphorsäure zerlegt. Das Filtrat vom Erhitzen mit Wasser reagiert stark sauer und zeigt bei Sommertemperatur rasch intensive Fäulniserscheinungen. Es giebt mit Ammoniak eine prachtvoll rote bis rotviolette Färbung, welche für das Nucleïn der Weinkerne charakteristisch zu sein scheint. Barytwasser erzeugt einen rotvioletten Niederschlag, dessen Filtrat sich nicht mehr mit Ammoniak färbt. Der beim Erhitzen mit Wasser erhaltene ungelöste Rückstand ist sehr wenig löslich in heifser konzentrierter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Natronlauge wieder gefällt. Es löst sich mit roter Farbe in Natronlauge, ist daraus mit Salzsäure in rotbraunen Flocken fällbar.

Die Reifestudien an 1883-Traubenbeeren (RIESLING) ergaben, dafs der Phosphor, welcher sich in den Alkohol- und Ätherauszügen befindet, der also hauptsächlich vom Lecithin herrühren dürfte, sich vom 6. Septbr. bis 30. Oktbr. von 0,0039 auf 0,0048 p. c., also um 23 p. c. vermehrt, derjenige, der mit verdünnter Salzsäure ausgezogenen Salze von 0,0365 auf 0,0451, also ebenfalls um 23 p. c. Der dem Nucleïn entsprechende Phosphor hat vom 6.—30. September eine geringe Abnahme von 0,0043 auf 0,0037 erfahren und ist dann bis 30. Oktober konstant geblieben. Der Gesamtphosphorgehalt der Kerne ist vom 6. September bis 30. Oktober von 0,0447 auf 0,0537, also um 20 p. c. gestiegen. Die Trockensubstanz der Kerne nahm im gleichen Zeitraume um 25 p. c. zu. Das Verhältnis des Phosphors der mit Ätheralkohol ausgezogenen Substanzen zu dem der mit verdünnter Salzsäure ausgezogenen Salze und dem Nucleïnphosphor in den drei Reifestadien stellt sich wie folgt:

6. September	30. September	30. Oktober
1 : 9,4 : 1,1	1 : 10 : 0,9	1 : 9,4 : 0,8.

(Ztschr. Physiol. Chem. **9.** 138—44. 5. Nov. 1884. [8. Jan. 1885] Strafsburg.)

E. Schulze, *Ein Nachtrag zu den „Untersuchungen über die Amidosäuren, welche bei der Zersetzung der Eiweifsstoffe durch Salzsäure und durch Barytwasser entstehen."* In der in der Überschrift genannten Abhandlung (**85.** 58) war mitgeteilt, dafs bei der Zersetzung des Conglutins durch Salzsäure *optisch-aktive,* bei der Zersetzung des gleichen Eiweifsstoffes durch Barytwasser bei 150—160° *optisch unwirksame* Amidosäuren entstehen. Durch krystallographische Untersuchungen seitens Dr. VATER ergab sich, dafs die optisch inaktive Säure in bezug auf die Krystallform mit der Salzsäureverbindung der gewöhnlichen (optisch aktiven) Glutaminsäure übereinstimmt.

Des weiteren giebt Vf. an, dafs die Löslichkeit der verschiedenen Präparate der optisch aktiven und inaktiven Amidosäuren in Wasser schwankte und sich bei wiederholtem Umkrystallisieren noch verringerte.

Vf. teilt ferner die Zahlen mit, welche die Analysen der bei Spaltung des Conglutins durch Salzsäure erhaltenen Asparaginsäure geliefert hatten. Aus denselben geht hervor, dafs der fragliche Körper in der That Asparaginsäure war.

Ein aus Glutamin dargestelltes Glutaminsäurepräparat zeigte dasselbe Drehungsvermögen, welches in den in obiger Abhandlung beschriebenen Versuchen für die aus dem Conglutin erhaltene Glutaminsäure gefunden wurde.

Die noch folgenden Nachträge betreffen das optische Verhalten der synthetisch dargestellten Phenyl-α-Amidopropionsäure, den Schmelzpunkt (120 und 121°) der Benzoepräparate, welche bei der Oxydation der aus dem Caseïn und dem Leim gewonnenen Amidosäuren erhalten wurden und endlich die Berichtigung einiger Druckfehler. (Ztschr. f. physiol. Chem. **9.** 253—59. [28. Dzbr. 1884] 2. März 1885.]

Kleine Mitteilungen.

Härten des Stahles durch Druck, von CLEMANDOT. Dieses von dem Vf. erfundene Stahlhärtungsverfahren besteht darin, dafs man den Stahl bis zur Kirschrotglut erhitzt und dann in einer hydraulischen Presse einem Drucke bis zu 1000, 2000 und 3000 kg pro qcm aussetzt. Der Stahl, den man zwischen den Preßplatten der hydraulischen Presse erkalten läßt, besitzt die Struktur und die Eigenschaften des durch das Tempern erhaltenen Stahls und namentlich ein sehr feines Korn und große Härte und Festigkeit. In einem Berichte des Bergingenieurs CARNOT an die Société de l'Encouragement erklärt derselbe die Phänomene, die bei der Anwendung des CLEMANDOT'schen Stahlhärtungsverfahrens eintreten, durch die gleichzeitige Wirkung von Kompression und Abkühlung. Die eine ersetzt das Schmieden oder Walzen, die andere das Tempern durch Eintauchen in eine Abkühlungsflüssigkeit.

Das Zängen, Hämmern oder Walzen, welches dahin abzielt, dem Metalle mehr Cohäsion und Homogenität zu verleihen, ist aber von zu kurzer Dauer, und so nimmt das Metall wieder eine krystallinische Textur an, die von jener kaum differiert, die es gezeigt hätte, wenn seine Abkühlung nicht gestört worden wäre. Wenn auch die Wirkung der hydraulischen Presse wesentlich geringer ist, als jene, die der Schlag des schweren Hammers hervorbringt, so mufs ihre Fortdauer bis zum gänzlichen Erkalten zwischen den genäherten metallinischen Partikelchen eine vollkommene Schweifsung herbeiführen, die sich eben in größerer Resistenz und Elastizität kundgiebt.

Das Tempern durch Erhitzung und plötzliches Abkühlen in einer kalten Flüssigkeit bewirkt oder erhält eine innigere Verbindung des Kohlenstoffes und des Eisens in den Molekülen, während die Wirkung der Absperrung infolge der raschen Kontraktion an der Oberfläche mit dem Schmieden verglichen werden kann. Allein es ist zu bemerken, dafs bei jedem größeren Stücke die äufserliche Erhärtung sich zu einer Zeit vollzieht, da die inneren Teile wegen ihrer Erhitzung noch im Zustande der Ausdehnung begriffen sind, und dafs die erhärtete Umhüllung der Zusammenziehung nicht mehr folgen kann, welche jene bei ihrer Erkaltung durchmachen. Daraus ergeben sich molekulare Spannungen, welche die Zähigkeit des Metalles verringern, während gleichzeitig die Volumvergrößerung dessen Dichtigkeit vermindert.

Diese Erscheinungen werden durch die ununterbrochene Wirkung der Presse und durch das gleichzeitige, von dem Kontakte der metallischen Körper herrührende Erkalten hintan gehalten.

Was die Fähigkeit des komprimierten Stahls, magnetisch gemacht zu werden, betrifft, so haben die bisherigen Versuche ergeben, dafs sie allerdings geringer sei, als die des gehärteten Stahls, allein dafür bietet er die Vorteile einer größeren Beständigkeit. (Revue universelle des mines; Österr. Ztschr. **33**. 127.)

Vorzüglichster Thonbeschlag für Glasretorten, von F. MARECK. Den zu überziehenden Teil der Retorten, Kolben u. dgl. bestreicht man mittels eines weichen Borstenpinsels mit sirupdickem, noch durch etwas Boraxpulver verdicktem Wasserglase nur ganz gleichmäfsig dünn. Darüber verteilt man mit einem kleinen Drahtsiebe gleichmäfsig feinwolligen Asbestabfall und ganz wenig feinen scharfen Sandes und läfst es langsam trocknen. Sodann wird alles nicht fest Haftende abgebeutelt. Aus einem recht plastischen guten (Göttweiger) Thone, und zwar gröblich gepulvert und trocken gemengt mit ebensolchem wolligen, durch ein Sieb von Knötchen und gröberen Stücken befreiten Asbest und entweder feinem Wellsande, lieber aber mit fein sandiger Chamotte, ganz wenig Borax wird mit Wasser zu einem Brei angerührt, der sich gerade noch mit einem Borstenpinsel gut aufstreichen läfst, und nun ganz gleichmäfsig auf jener fest angetrockneten, hinreichend rauhen, vorher aber schwach angefeuchteten Unterlage aufgetragen und wieder recht langsam getrocknet. Es genügt meist schon ein solcher einmaliger Anstrich, um einen sehr fest haftenden, schön glatten Überzug herzustellen, der aber selbstverständlich nach Belieben mehrfach verdickt werden kann. Es schien in solchem Falle immer besser zu gelingen, wenn man immer wieder mit dem Pinsel auf die bereits schon fest angetrocknete Unterlage das Weitere nur in dünnen Schichten auftrug. Übrigens hat Vf. mit dieser Mischung bei schnellerem Bedarfe auch ein ganz befriedigendes Resultat erlangt, als er den ganz dick angemachten Thonbrei, in welchem nur der Asbest recht gut verteilt sein mufs, mit Hand und nassem Spatel auftrug. Mit nassem Pinsel kann man dann alle Unebenheiten verstreichen. Nach völliger langsamer Austrocknung scheint es gut, den Überzug bei allmählich gesteigerter Hitze förmlich aufzubrennen, was übrigens bei der ersten Benutzung ja auch geschieht.

Eine solcherart beschlagene kleine Retorte benutzt Vf. schon seit vier Jahren zu öfteren Malen zur Sauerstoffentwicklung, ohne dafs ein Sprung oder die kleinste Abblätterung eingetreten wäre. (Pharm. Centralh. **26**. 106—7.)

Darstellung von wässerigen Schwefelkohlenstofflösungen und von anderen Desinfektionsmitteln mittels der Sulfoleate. Schon früher machte Vf. auf das grofse Lösungs- und Emulsionsvermögen der Alkalisulfoleate für die verschiedensten unorganischen und organischen, in Wasser gar nicht oder nur schwer löslichen Stoffe aufmerksam. Die erwähnte Eigenschaft dieser Verbindungen dürfte sich in der Folge für verschiedene praktische Zwecke als äufserst wertvoll erweisen; so wurden bereits vor einem Jahre auf des Vf's. Veranlassung hin von E. B. SONTHWICK, Entomologisten und Botaniker des Newyorker Parkdepartements, ausgedehnte Versuche angestellt, um die antiparasitäre Wirkung von wässerigen Sulfoleatschwefelkohlenstofflösungen auf Pflanzeninsekten zu studieren, und die dabei erzielten Erfolge übertrafen alle Erwartungen.

Die erwähnten Lösungen, im konzentriertesten Zustande in Amerika unter dem Namen „*Polysolve-Präparate*" im Handel, werden auf die von Insekten und Larven angegriffenen Bäume mittels Bürsten aufgetragen, worauf selbst bei ganz geringen Mengen von Schwefelkohlenstoff (oder auch von anderen Stoffen, je nach der Art der zu vertilgenden Insekten) augenblickliche Tötung der tierischen Organismen eintritt, ohne dafs bis jetzt irgend ein schädigender Einflufs auf die Pflanzen bemerkt worden wäre.

Die lösende Wirkung von Seifenlösungen auf Kohlenwasserstoffe etc. ist längst bekannt; sie wird aber durch diejenige der Sulfoleate, wenn solche in unverdünntem Zustande mit den betreffenden Körpern gemischt werden, weit übertroffen, wobei jeweils Mischprodukte erhalten werden, die sich auch durch ihr schönes äufseres Ansehen von ähnlichen Präparaten aus Seife vorteilhaft unterscheiden. So stellen z. B. die Mischungen von 1 Tl. Sulfeolat mit 1—2 Tln. Benzin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther, Terpentinöl vollkommen klare, ölige Flüssigkeiten dar, welche sich mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit in Wasser in allen Verhältnissen ohne Ausscheidung lösen.

Gleichzeitig können auch andere Stoffe gelöst werden, und zwar in verhältnismäfsig grofsen Mengen, ohne dafs deren spezifische Wirkungen geändert oder aufgehoben, oder das Produkt selbst in seinem Aussehen verschlechtert würde. So lösen sich z. B. beim Erwärmen: Schwefel, Jodoform, die Alkaloide, ferner Campher, Thymol, α- und β-Naphtol, Chrysophansäure, die Glykoside u. dgl. in beträchtlichen Mengen; die Sulfoleate können ferner als Lösungsmittel dienen für Metallsalze (wie Kupfer, Quecksilber, Eisen, Blei, Zink), für Carbolsäure, Salicylsäure und selbst feste Kohlenwasserstoffe, wie für Naphtalin und Anthracen.

Nachdem in neuester Zeit SKIANDI-BEY, PELIGOT, ROMMIER, LIVACHE u. a. auf die stark desinfizierenden Eigenschaften sehr verdünnter wässeriger Schwefelkohlenstofflösungen aufmerksam gemacht und solche als Vernichtungsmittel sowohl relativ niedriger (Bacillen), wie höherer tierischer Organismen, z. B. auch gegen die Reblaus empfohlen haben, scheint es an der Zeit, in anbetracht der Richtigkeit des Gegenstandes auf vorstehende Beobachtungen hinzuweisen und so zu weiteren Versuchen in gedachter Richtung Veranlassung zu geben. Mittels der Sulfoleate hat man es in der Hand, beliebig starke wässerige Schwefelkohlenstofflösungen mit oder ohne Zugabe anderer Verbindungen darzustellen und für die verschiedensten, allgemeinen und speziellen Desinfektionszwecke in haltbarster und konzentriertester Form zur unmittelbaren Verwendung bereit zu halten. (Pol. J. **255**. 391—92. Jan. Mount Vernon bei Newyork.)

Über Linoleum, von GLOBECK. Im Jahre 1856 hatte in England TYLOR die Idee, einen Ersatz für Wollteppiche zu schaffen, derart, dafs die Warmhaltung und Schalldämpfung erhalten, jedoch eine Staubaufnahme vermieden und eine leichte Reinigung erzielt würde. TYLOR mischte zu diesem Zweck Kautschuk mit Holzsägespänen, und ergab dies ein brüchiges Produkt. 1857 nahm derselbe Kautschuk und gemahlenen Kork. Das war schon besser, doch noch nicht haltbar und auch noch zu teuer (8,50 M. pro Quadratmeter). 1858 machte WALTON Versuche mit verdicktem Leinöl, Kork, Harz und Kautschuk. Auf diese Mischung bekam derselbe auf der Londoner Ausstellung 1852 den ersten Preis. 1863 wurde dieser Mischung noch eine Unterlage von gewebtem Stoff gegeben, und dadurch wurde sie bedeutend verbessert, doch erst im Jahre 1874 gelang es WALTON in Verbindung mit CHARLES TYLOR (nicht dem Obigen), ein Linoleum, das nur aus Kork mit Leinöl und Juteunterlage besteht, herzustellen. Für den praktischen Wert desselben spricht die Thatsache, dafs sich in wenigen Jahren sein Konsum 300-mal vergröfsert hat. Die Produktion ist von 400 qm auf 170 000 qm pro Woche gestiegen. Die Verwendung ist eine sehr bedeutende geworden, aufser für Wohnräume, Korridore, Treppen, Komtoire und Läden werden etwa noch 20 000 kg zu Messerputzmaschinen verbraucht. Ferner werden schon jetzt (Mitte 1884 wurde damit begonnen) täglich 200 Dutzend Paar Pantoffeln damit besohlt; die Haltbarkeit ist dadurch erwiesen, dafs eine Treppe im Museum zu Berlin vor 5 Jahren mit Linoleum belegt worden ist und jährlich von circa 3 Millionen Menschen passiert wird und noch heut der Belag wie neu ist. Das frühere Mifstrauen gegen das Linoleum ist gewichen, da es nicht allein die daran gestellten Ansprüche erfüllt, sondern auch noch eine absolute Wasserdichtigkeit ergiebt. Der Preis stellt sich auf 3 bis 6 Mark pro Quadratmeter. Die Fabrikation in der Deutschen Linoleum und Wachstuch-Kompagnie in Rixdorf bei Berlin hat folgenden Ver-

lauf: Die verwendeten Korkabfälle werden mittels Elevator auf ein Schüttelsieb gehoben, vom oberflächlichen Staub gereinigt, einer Excelsiormühle zugeführt und geschrotet. Dann wird die so zerkleinerte Masse auf Steinmühlen gebracht und feinkörnig gemahlen (der feine Staub ist nicht brauchbar). Alsdann kommt das Korkmehl in den Mischraum, wo dasselbe mit eingekochtem gallertigem Leinöl in einer Maschine gemischt wird. Nun wird die Masse mehrfach mit geheizten Walzen durchknetet, und kommt dasselbe dann in den Kalanderraum unter ein etwa 600 Ztr. schweres Walzwerk mit zwei geheizten Walzen. In dieses Walzwerk wird auch unten von einer Rolle ausgehend die auf der unteren Seite grundierte Unterlagsjute eingeführt, so daß auf letztere die vorgearbeitete Masse aufgelegt und durch die obere Walze in gleichmäßiger Verteilung und in der verlangten Stärke festgewalzt wird. Hierauf geht das Ganze durch Maueröffnungen über Holztrommeln in den hohen, stark geheizten Trockensaal, wo es etwa 3 Wochen hängen bleibt. Endlich wird es auf Holzwellen gewickelt in den Drucksaal gebracht. Die Muster werden bis zu 12 Farben in Ölfarbe mittels Handformen, welche aus harten Holzplatten mit Messingeinsätzen bestehen, aufgedruckt. Nach dem Trocknen der Farben wird das nunmehrige Linoleum auf 2 m Breite zugeschnitten und in Rollen von ca. 150 kg zum Versandt fertig gestellt (oder es werden schmale Läufer, Decken und Vorleger daraus geschnitten). Die Länge eines Stückes kann bis 300 m betragen. (Vortrag, geh. in der polytech. Gesellsch. zu Berlin. Ind.-Bl. **22.** 125—26.)

Die Erkennung von Vinolin, von E. CHIAPPE. Dieses zwar arsenfreie, aber gleichwohl gesundheitsschädliche, als mikrokrystallinisches, mißfarbig-rotes Pulver im Handel vorkommende Weinfärbemittel, läßt sich leicht in folgender Weise erkennen. Man versetzt einerseits eine Probe des betreffenden Weines mit Bleiessig, wodurch ein zinnoberfarbener Niederschlag mit darüber stehender farbloser Flüssigkeit entsteht, während ein mit Fuchsin gefärbter Wein bei gleicher Behandlung einen karminfarbigen Niederschlag und eine rotbleibende Flüssigkeit, reiner Naturwein zwar auch eine farblose Flüssigkeit, aber einen graublauen Niederschlag liefert. Andererseits wird eine zweite Probe des verdächtigen Rotweins mit Schwefelsäure angesäuert und ein Zinkblech hineingestellt. In reinem Naturwein ruft die stattfindende Wasserstoffentwicklung keinerlei Farbveränderung hervor, mit Fuchsin gefärbter Wein wird gelb, der mit Vinolin gefärbte aber nimmt die Farbe einer Lösung von Methylanilinviolett an. Das Vinolin soll nach GABBA eine Mischung von drei Anilinfarben sein. (L'Orosi **7.** 395; Arch. Pharm. [3] **23.** 203—4.)

Künstliche Schieferbekleidung von Eisentafeln, Zinkblech und Papierpappe. Die leichte Zerbrechlichkeit von gewöhnlichem Schiefer, zur Fabrikation von Schreibtafeln, Dachbedeckungen etc., rief einen Industriezweig: „Die Kunstschieferfabrikation" ins Leben, welche noch vielseitig als Fabrikationsgeheimnis betrachtet wird. Metallbleche werden mit einer dünnen, schieferähnlichen Masse so überzogen, daß sie hinsichtlich ihres äußeren Ansehens von Schiefer kaum zu unterscheiden sind. Das Wesentlichste dieses Überzuges besteht aus einer Komposition von feinst zerriebenem Schiefer, Ruß (Kienruß) und einer Wasserglaslösung von gleichen Teilen Kali- und Natronwasserglas von 1,25 spez. Gew. — Das Verfahren selbst, welches vorzügliche Resultate liefert, besteht in folgendem: Zunächst bereitet man sich die Wasserglaslösung, indem man gleiche Teile festes Kali- und Natronwasserglas fein zerstößt, mit der sechs- bis achtfachen Menge weichen Flußwassers übergießt und $1^1/_2$ Stunden im Sieden unterhält, wodurch das Wasserglas vollständig gelöst wird. Hierauf wird die Lösung mit soviel heißem Wasser verdünnt, bis die Lösung das spez. Gew. 1,25 zeigt, das heißt mit anderen Worten, bis ein Glas, welches genau 100 Teile weiches Flußwasser faßt, 125 Gewichtsteile dieser Wasserglaslösung faßt. Hierauf werden $^7/_8$ feinst gestoßener, mit etwas Wasser zu einem unfühlbaren Staube feingeriebener Schiefer nebst $^1/_8$ der Menge Kienruß (oder vegetabilische Kohle), welch letzterer mit verrieben wird, zugesetzt und sodann von dieser Masse mit der vorbereiteten Wasserglaslösung soviel angerieben, je nachdem ein dünnerer oder dickerer Überzug erzielt werden soll. Mit dieser Komposition werden dann die Eisentafeln beliebig gleichförmig bestrichen. Für Dachbedeckungen kann ebenso Schieferzink dargestellt werden; auch zu Ableitungsröhren läßt sich solcherweise Zinkmetall, resp. Zinkblech verwenden und vor der leichten Oxydation und Zerstörung schützen. Im letzteren Falle jedoch, zur Bekleidung von Zinkblech mit dieser Masse, darf bloß reines Kaliwasserglas allein angewandt werden, da zu gedachtem Zwecke bei Gebrauch von Natronwasserglas der Überzug sich mit der Zeit abblättern würde. Papierschiefer oder Pappe wird durch Überstreichen mit obiger Masse dargestellt und eignet sich sehr gut zur Anfertigung von kleinen Tafeln für Notizbücher u. dgl. Um künstliche Schiefertafeln (elastische Rechentafeln) zum Schreiben mit dem Schieferstifte anzufertigen, versieht man dünne, glatte Pappe auf beiden Seiten mit einem wiederholt aufgetragenen Anstriche obiger Komposition, oder von geschlämmtem Bimssteinzucker, Kienruß und Leinölfirnis. Diese letztere Mischung gewährt den Tafeln eine große Leichtigkeit, ziemliche Biegsamkeit und Elastizität. Wendet man zur Darstellung der Komposition aus feinst gemahlenem und verriebenem Schiefer mit Kienruß anstatt des Wasserglases Leinöl an, so

kann eine solcher Art dargestellte Masse auch anderweitige Verwendung, wie z. B. als Insulation für elektrische Zwecke finden. (Techniker 1885. 84.)

Verfahren zur Entzuckerung der Melasse, von V. L. Ch. Daix und A. L. Possoz. Wenn man bei einer Temperatur von 0—10° 18—20 p. c. zuckerhaltige Flüssigkeiten für je 100 Tle. Zucker mit 100—120 Tln. Kalk mischt, so bleibt das Gemenge so flüssig, daſs es durch Filterpressen getrieben werden kann. Wenn man dagegen unter denselben Temperatur- und Lösungsverhältnissen und mit den gleichen Mengenverhältnissen pulverisierten Ätzkalk mit Lösungen von Exosmosemelasse von dem gleichen oder von noch höherem Zuckergehalte mengt, so läſst sich dieses Gemenge nicht durch die Filtertücher der Filterpressen treiben; dasselbe ist nicht flüssig, hat vielmehr die Form einer steifen Gallerte. Wenn man aber die Temperatur über + 40° erhöht, so beginnt diese Gallerte flüssig zu werden, ist zwischen 60 und 120° ganz flüssig und bleibt flüssig; dagegen entsteht ein reichlicher pulverförmiger Niederschlag, welcher ein ganz eigentümliches Kalksaccharat darstellt. Dieser Niederschlag läſst sich sehr gut in der Filterpresse filtrieren und mit heiſsem Wasser und Dampf aussüſsen. Wenn man die Mutterlaugen und Waschwässer auf diese Weise durch ein- oder mehrmaligen Zusatz von Kalk behandelt, wird fast aller Zucker aus denselben gewonnen. Dieselbe Erscheinung der Gallertebildung in der Kälte findet statt, wenn man die Exosmosewässer mit den Wässern der Reosmose oder den letzten Melassen der Osmose mischt.

Durch Darstellung dieses sogen. „osmotischen Superkalksaccharates" soll nun erreicht werden, aus den Osmosewässern und anderen Osmoserückständen die gröſstmögliche Zuckermenge zu erzielen, um dasselbe alsdann zur Reinigung des Rübensaftes und der osmosierten Melassen und Sirupe zu verwenden.

Man kann auch aus den Osmosewässern und anderen Rückständen der Osmose ein osmotisches dreibasisches Kalksaccharat in der Weise erzielen, daſs man Kalk in diesen Osmoserückständen in einem Verhältnisse, welches nötig ist, um den Zucker mit 1 Äq. Kalk zu verbinden, löst und die Lösung auf 100—130° erhitzt. Diese dekantierte oder filtrierte und auf 100—130° erhitzte Lösung ergiebt als Niederschlag ein dreibasisches Kalksaccharat, welches sich ebenso gut wie das mit anderen Stoffen als den Osmose- und Exosmoserückständen erzielte pressen und warm aussüſsen läſst und zum Reinigen der osmotischen Sirupe verwendet werden kann. Ersteres Verfahren soll jedoch eine bessere Ausbeute geben. (D. P.; Pol. J. **256.** 48.)

Die Platinproduktion Rufslands, von Alfred Katterfeld. Nach einer Angabe in der Russkie Wedomosti wurde das erste Platin im Ural im Jahre 1822 durch Zufall beim Goldwaschen in Werch-Issetsk gefunden. Nach A. Köppen (Russische Revue 1880. 460) wurde das Platin zuerst im Jahre 1819 im Bezirke der Hütte von Newjansk entdeckt; doch begann die Ausbeute desselben eigentlich erst 1825, als im Bezirke der Hütte Nishne-Tagilsk eine reiche Platinseife gefunden wurde. Seitdem stieg die Menge des jährlich gewonnenen Platins rasch. Beim Tode Alexanders I., welcher überhaupt den ersten Anstoſs zur gröſseren Entwicklung der Gewinnung von Edelmetallen in Rufsland gegeben, im Jahre 1825, betrug die Ausbeute schon 10 Pud (1 Pud gleich 16,38 kg), im J. 1830 106 Pud und im J. 1845 erreichte sie ihren Höhepunkt mit 213$^3/_4$ Pud. Diese auſserordentliche Höhe der Produktion zu Anfang der Vierziger Jahre war durch die damalige Einführung der Platinmünzen bedingt und fiel sogleich, als das Prägen solcher Münzen eingestellt wurde.

Wie vor 60 Jahren, so konzentriert sich auch heute noch die Platinproduktion auf den Goroblagodatski'schen Bezirk und die Nishne-Tagilsk'schen Fabriken. Zwar wurden im J. 1825 im südlichen Ural, im Slatausischen Bezirke ebenfalls Platinkörner gefunden, zur Zeit ist dort aber die Gewinnung ganz eingestellt.

Die Platinausbeute nach dem Jahre 1860 ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

1860 . . .	61,5 Pud	1875 . . .	94 Pud
1862 . . .	142,5	1876 . . .	96
1867 . . .	109	1877 . . .	105
1870 . . .	118	1878 . . .	126
1871 . . .	125	1879 . . .	138
1872 . . .	93	1880 . . .	179
1873 . . .	96	1881 . . .	182
1874 . . .	122		

Von den im Jahre 1881 gewonnenen 182 Pud Platin kommen auf Nishne-Tagilsk 75, Kresto-Woswishensk 27, Werchotursk 46 und mit Gold gemischt 32, und auf den Bogoslaw'schen Bezirk im nördlichen Ural 23 Pud. (B.- u. H.-Z **44.** 68—69.)

Caseïnkitt für Gummi arabicum, von R. Kayser. Bei dem zur Zeit durch die Unruhen im zentralen Afrika bewirkten hohen Preise des Gummi arabicum erachten es bei der

vielfachen Verwendung dieses Körpers als Klebmittel zweckmäßig, die bereits vorgeschlagenen Ersatzmittel des arabischen Gummi auf ihre Tauglichkeit zu prüfen, resp. ein derartiges Ersatzmittel ausfindig zu machen. Bei den zu diesem Zwecke angestellten Versuchen stellte es sich heraus, daß die bereits vor einer Reihe von Jahren von R. v. WAGNER beobachtete Löslichkeit des Caseïns in Boraxlösung sich nach der angegebenen Richtung hin mit Vorteil verwenden lasse, und zwar bei Einhaltung folgender Vorschrift:

Man bereitet sich Caseïn durch Erhitzen von Milch mit etwas Weinsteinsäure, wobei sich ersteres bekanntlich ausscheidet. Man kann, besonders wenn man größere Mengen in Arbeit nehmen will, auch die gewöhnlich geronnene, entsahnte Milch, wie bei der Käsebereitung üblich, behandeln. Das erhaltene Caseïn überschüttet man noch in feuchtem Zustande mit einer Lösung von 6 Tln. Borax in 100 Tln. Wasser und erwärmt gelinde unter Umrühren, wobei das Caseïn in Lösung geht. Von der Boraxlösung setzt man eine solche Menge zu, daß nur geringe Mengen Caseïn ungelöst zurückbleiben. Die so erhaltene klare Flüssigkeit besitzt ein sehr großes Klebvermögen, ist billig und haltbar und überall an Stelle des arabischen Gummi verwendbar, wo letzteres nicht durch Dextrin ersetzt werden kann. (Mitt. des bayr. Gewerbemuseums 1885. 36.)

Ätzlösung für Messing, von R. KAYSER. Man stellt eine Mischung von 8 Tln. Salpetersäure (1,40 spez. Gew.) mit 80 Tln. Wasser her, ferner löst man 3 Tle. chlorsaures Kali in 50 Tln. Wasser. Die so erhaltenen beiden Flüssigkeiten werden gemischt und die hierdurch erzielte Lösung ist sofort zu verwenden. Zum Decken dient der gewöhnliche Ätzgrund. (Mitteil. d. bayr. Gewerbemuseums 1885. 45.)

Inhalt: Amthor, C., Nuclein der Weinkerne 363. — Behrmann, A., Konstitution der als Umbildungsprodukte der Citramide entstehenden Monocarbonsäuren des Pyridins 359. — Brieger, L., Ptomaine 362. — Cazeneuve, P., Monochlormonobromcampher 361; Isomerer Monochlormonobromcampher 361. — Chiappe, E., Erkennung von Vinolin 366. — Clemandot, Härten des Stahls 364. — Daix, V. L. Ch., und A. L. Possoz, Entzuckerung der Melasse 367. — Globeck, Linoleum 365. — Hodgkinson, W. R., Fluoren 361. — Hofmann, A. W., Conilngruppe 362. — Katterfeld, A., Platinproduktion Rußlands 367. — Kayser, R., Caseïnkitt für Gummi arabicum 367; Ätzlösung für Messing 368. — Künstliche Schieferbekleidung 366. — Lobry d'e Bruyn, C. A., Propionsäure, Propionylbromid und Propionyldicyanid 356; Beweis der Identität der beiden Orthostellen im Benzolkerne 357. — Maly, R., Oxydation des Eiweiſs 362. — Mareck, F., Thonbeschlag für Glasretorten 364. — Miers, H. A., Krystallographie des Bromstrychnins 362. — Müller-Jacobs, A., Darst. wässeriger Schwefelkohlenstofflösungen etc. mit Sulfoleaten 365. — Pechmann, H. v., und W. Welsh, Bildung von Pyridinderivaten 361. — Rosenfeld, M., Einfacher Apparat zur volumetrischen Elektrolyse 358. — Schulze, E., Nachtrag zu „Amidosäuren" 363. — Schwalbe, Fr., Nichtsaure Bestandteile des Bienenwachses 354. — Shenstone, W. A., Alkaloide der Brechnuſs 363. — Silva, R. D., Darst. einiger aromat. Kohlenwasserstoffe 358. — Sonthwick, E. B., Wirkung wässeriger Sulfoleatschwefelkohlenstofflösungen 365. — Stebbins, J. H. jun., Neuer grüner Farbstoff aus Benzylmethylanilin 360; Benzylmethylanilin 361. — Villiers, A., Nitroderivate des Äthylenwasserstoffes 357.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraße 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 5 ist soeben erschienen; Lieferung 6 erscheint noch in diesem Monat.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 20. **Chemisches** 20. Mai 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

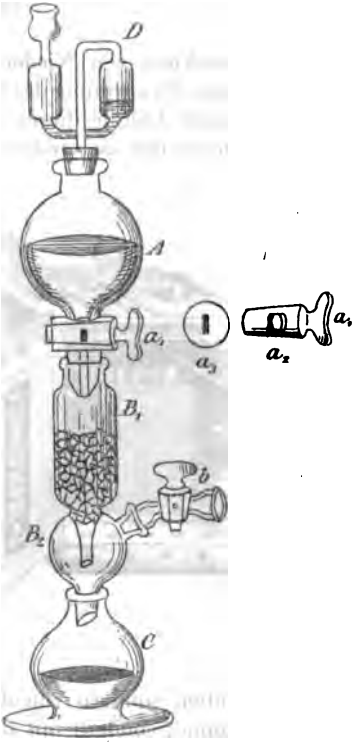
Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Gasentwicklungsapparat,

nach

A. Gawalovski, Brünn.

Der Kipp'sche Apparat hat, ebenso wie die von Babo u. a. empfohlenen Konstruktionen den Nachteil, daſs die Zersetzungssäure mit den resultierenden Salzen allmählich gesättigt und solcher Weise bald unwirksam wird, so daſs man gezwungen ist, dieselbe zu ersetzen, trotzdem noch eine mitunter bedeutende Acidität konstatierbar ist. Mit einem Worte, die Säure wird nicht erschöpfend ausgenutzt. Ich lieſs demnach durch die Herren Fischer und Röwe nebenstehenden Apparat herstellen.



A ist eine kugelige Trichterröhre mit einem dickwandigen Ablaufrohre, dessen Öffnung schlitzförmig (a_3) erweitert ist. Der diese Röhre absperrende Hahn (a_1) ist in gleicher Weise gebohrt (a_2), so daſs durch variable Stellung desselben eine kleinere oder gröſsere Abflufsöffnung erzielt wird. Die Säure, welche bei *D* passend abgesperrt ist, tropft kontinuierlich in *B*, entwickelt aus dem Füllsalze das Gas und sickert als Salzlösung in B_2, resp. in *C*. Das Gas wird in der Richtung B_1, B_2 *b* abgeleitet und der Verwendung zugeführt. *C* wird von Zeit zu Zeit entleert. Alles andere erklärt die Zeichnung.

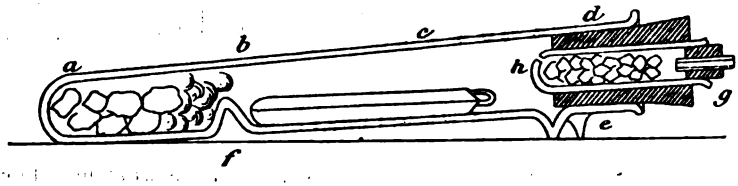
Exsiccatorröhre für Verbrennungs-Schiffchen,

von

A. Gawalovski, Brünn.

Eine recht glückliche Idee hatte Habermann mit der von ihm empfohlenen Trockenröhre. Nur schien mir die Verschlufsart unhandlich, weil auch zerbrechlich.

Ich empfehle sonach untenstehend abgebildete Konstruktion: Eine dickwandige Eprouvette wird bei *e* mit zwei als Füfse dienenden Ausbuchtungen, bei *f* mit einem Einbuge versehen; bei *a* liegt Chlorcalcium, bei *b* Glaswolle oder Watte,



bei *c* ist das Verbrennungsschiffchen deponiert und die Röhre mit dem Stöpsel *d* verschlossen, welche eine mit Chlorcalcium gefüllte Trockenröhre *g* umschliefst, welche bei *h* die Luftkommunikation von innen nach aufsen, und umgekehrt, vermittelt.

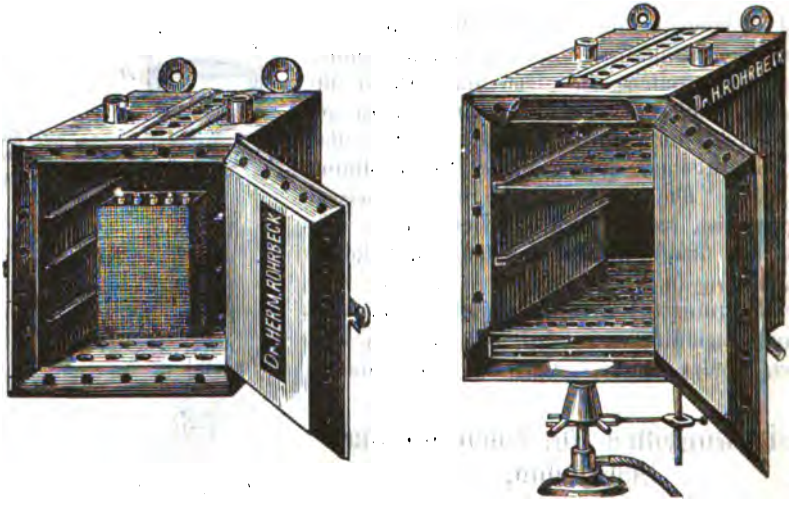
Die rührige Thüringer Glashütte „Fischer & Röwer" wird dieses Gerät vorrätig halten.

Trockenapparat für Laboratorien mit Ventilation,

von

Hermann Rohrbeck.

Das Trocknen von Niederschlägen bei erhöhter Temperatur wird durch die ungleichmäfsige Erwärmung des Trockenraumes nicht unwesentlich erschwert. Lothar Meyer hat zur Abhilfe dieses Übelstandes eine zweckmäfsige Konstruktion angegeben, indem er den zu erwärmenden Raum bei cylindrischer Gestalt der Apparate



nicht von unten, sondern von den Seiten oder oben erhitzt, und zwar nicht direkt mit der Flamme, sondern mit den heifsen, in mehreren Abteilungen um denselben zirkulierenden Verbrennungsgasen.

Zur Erzielung möglichst gleichgradiger Temperaturen des Innenraumes habe ich unter Beibehaltung eines Mantels zur gleichmäfsigen seitlichen Erhitzung durch

die Verbrennungsgase, im übrigen aber durch Anheizen von unten, mein Hauptaugenmerk auf die im Inneren mit Hilfe der Ventilation hervorgerufene Luftzirkulation und den damit verbundenen Wärmeaustausch gerichtet.

Bei zweckmäfsiger Ventilation der Apparate gelingt es leicht, die Temperaturdifferenzen im Innenraume ganz bedeutend herabzumindern, wo nicht fast ganz zu beseitigen. Demgemäfs ventiliere ich die Trockenapparate, lasse aber die atmosphärische Luft nicht, wie dies üblich, direkt in den Apparat eintreten, sondern zuerst eine Vorwärmekammer passieren, aus der sie in den Trockenraum und beim Austritte aus demselben in die mit heifsen Verbrennungsgasen angefüllte, ihn umhüllende Luftschicht gelangt.

Die Anordnung des auf der vorigen Seite befindlichen Apparates ist demnach folgende:

Der doppelwandige, mit den nötigen Tuben für Thermometer und Regulator versehene Trockenschrank wird durch eine gut schliefsende, doppelwandige Thür geschlossen, deren auf der schrägen Wandung angebrachte Öffnungen beim Schliefsen mit am Apparate vorhandenen korrespondieren und so die Zirkulation warmer Luft um alle vier Seitenwände gestatten. Der Boden des Inneren ist siebartig durchlöchert und kommuniziert nach unten durch eine oder mehrere Öffnungen mit einer Vorwärmekammer, während einige oben angebrachte Öffnungen in den Zwischenraum der doppelten Wandung münden. Diese Vorwärmekammer besteht aus zwei übereinander liegenden Teilen, durch deren oberen die angewärmte Luft nur hindurchströmt, um in den Trockenraum zu gelangen, während sie sich beim Passieren des unteren niedrigen Teiles auf der von unten direkt erhitzten Bodenplatte ausbreitet und dadurch stark anwärmt. Die eine Seite dieser Kammer steht mit der Atmosphäre in Verbindung, während die andere die Kommunikation mit dem oberen Teile herstellt. Es ist zweckmäfsig, dieselbe noch mit einer oder mehreren Querwänden, ähnlich wie bei Feuerungsanlagen, zu durchsetzen, so dafs die Luft gezwungen ist, schlangenförmig hindurchzugehen. Von fünf Seiten ist der Trockenapparat in der bekannten Weise von einem, resp. noch mit einer Asbestschicht bedeckten Mantel umgeben, dessen untere Öffnung der Flamme des Brenners gestattet, den Boden der Vorwärmekammer zu bespülen. Oben hat der Mantel regulierbare Öffnungen, durch welche die von demselben eingeschlossene Luftschicht schneller oder langsamer um den Trockenraum zirkulieren kann. Wird der Schrank nun von unten her erhitzt, so strömt kalte Luft in den unteren Teil der Vorwärmekammer ein, aus der sie, wie erwähnt, warm in den Trockenraum und durch die oberen Öffnungen, die seitlich unterhalb der besagten Regulierung münden, in den Zwischenraum gelangt. Durch diese Anordnung ist ein Stagnieren der Luft im Apparate, eine wesentliche Ursache zu Temperaturdifferenzen, vermieden, indem infolge der Ventilation eine Luftbewegung im Inneren und somit ein Wärmeaustausch stattfindet, wobei der um den Trockenraum zirkulierende Luftstrom, je nach Stellung der Regulierung, die Ventilation beschleunigt.

Da derartige Apparate infolge ihrer gleichmäfsigen Temperatur, verbunden mit Ventilation, die Arbeitszeit wesentlich abkürzen und die Anwendung eines Aspirators beim Trocknen auf sehr wenige Fälle beschränken dürften, so werden sie bei chemischen Arbeiten nicht unwillkommene Dienste leisten.

Die Apparate werden in verschiedenen Gröfsen von der Firma J. F. Luhme und Co., Berlin, Friedrichsstr. 100, angefertigt.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

S. Wroblewski, *Über die Erscheinungen, welche die permanenten Gase beim Verdampfen im Vakuum zeigen; über die Grenze des Gebrauchs des Wasserstoffthermometers und über die Temperatur, welche man durch Entspannung von flüssigem Wasserstoff erzeugen kann.* Durch die folgenden Mitteilungen will der Vf. einige Angaben in Bezug auf die permanenten Gase, welche in den letzten Zeiten gemacht worden sind, berichtigen.

Was zunächst die Messung sehr niedriger Wärmegrade betrifft, so ist klar, daſs bei der Temperatur, bei welcher der Wasserstoff nicht mehr dem GAY-LUSSAC'schen und MARIOTTE'schen Gesetze folgt, der Gebrauch eines Wasserstoffthermometers illusorisch wird. Durch Untersuchung der Relation, welche zwischen der elektromotorischen Kraft und der Temperatur in einer aus Kupfer und Neusilber bestehenden thermoelektrischen Säule herrscht, hat Vf. gefunden, daſs die Gleichung, welche diese Relation zwischen +100° und — 130° ausdrückt, auch sehr genau für dieselbe Relation zwischen + 100° und — 193° gilt. Mifst man mit Hilfe dieser Säule, welche zwischen + 100° und — 130° kalibriert ist, die Siedetemperatur des Sauerstoffes unter atmosphärischem Drucke, so findet man, je nachdem der Sauerstoff rein ist, oder Spuren von Stickstoff enthält: — 181,5°, — 184° und — 186°, d. h. Zahlen, welche das Wasserstoffthermometer giebt, wenn man zu gleicher Zeit die Säule anwendet. Mifst man die Siedetemperatur des Stickstoffes bei gewöhnlichem atmosphärischen Drucke, so findet man mit dem einen oder anderen Verfahren — 193°. Hiernach ersetzt also eine zwischen + 100° und — 130° kalibrierte Säule das Wasserstoffthermometer zwischen + 100° und — 193° vollkommen.

Da die Relation zwischen der Temperatur und der elektromotorischen Kraft ein Intervall von 293° umfaſst, so darf man annehmen, daſs sie auch noch für Temperaturen gilt, welche nicht zu weit von diesen Grenzen entfernt liegen, also auch noch für Temperaturen unter — 193° Giltigkeit hat. Vergleicht man die Angaben dieser Säule mit denen eines Wasserstoffthermometers, so bemerkt man, daſs letzteres unterhalb — 193° niedrigere Temperaturen angiebt, als die Säule, d. h. daſs der Wasserstoff unter dem obigen Grade sich stärker zusammenzieht, als das MARIOTTE-GAY-LUSSAC'sche Gesetz verlangt, und daſs er von diesem Punkte an nicht mehr als thermometrische Substanz benutzt werden kann. Diese Abweichung ist um so gröſser, je tiefer die Temperatur ist. So wurden z. B. früher als Erstarrungstemperaturen des Kohlenoxydes und des Stickstoffes — 207° und — 214° angegeben, während nach der Säule diese Temperaturen nur — 199° und — 203° betragen.

Die Abweichung des Wasserstoffthermometers beträgt also im ersten Falle 8° und im zweiten 11°. Ebenso sind alle Angaben über die Verdampfung der permanenten Gase im Vakuum zu niedrig. Der Vf. giebt folgende Messungen, welche mittels der thermoelektrischen Säule ausgeführt wurden. (S. nächste Seite.)

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, daſs die Temperatur nur um wenige Grade unter 200° sinkt, wenn man diese Gase im Vakuum verdampft.

Was die atmosphärische Luft betrifft, so sind die Gesetze, nach welchen ihre Verflüssigung erfolgt, nicht diejenigen eines einfachen Gases, was übrigens vorauszusehen war. Die Luft verhält sich wie ein Gemenge, dessen Bestandteile verschiedenen Gesetzen folgen.

Wird Wasserstoff einem Drucke von 180—190 Atm. ausgesetzt, dann durch im Vakuum siedenden Stickstoff abgekühlt und rasch bis zu einem Drucke von 1 Atm. entspannt, so bildet er einen deutlich sichtbaren Schaum. Aus der grauen Farbe dieses Schaumes, in welchem das Auge keine farblosen Tröpfchen unterscheiden kann, läſst sich nicht erraten, welches Aussehen der flüssige Wasserstoff besitzen würde, und man ist daher noch nicht berechtigt, darüber zu entscheiden, ob er ein metallisches Aussehen besitzt oder nicht. Der Vf. brachte in diesen Schaum seine thermoelektrische Säule und beobachtete je nach dem angewendeten Drucke Temperaturen von — 208° bis — 211°. Es läſst sich noch nicht sagen, in welcher Beziehung diese Zahlen zu der wahren Temperatur des Schaumes oder zu der Siedetemperatur des Wasserstoffes unter gewöhnlichem Drucke stehen, weil die kurze Zeit, welche die Erscheinung dauert, jedenfalls zu gering ist, um die Säule vollständig abzukühlen. (C. r. **100**. 979—82. [13.*] April.)

M. G. Lazarus, *Über fraktionierte Destillation im Dampfstrom.* Verschiedene Gemenge von Benzol und Toluol, Benzol und Nitrobenzol, Toluol und Nitrobenzol, Toluol und Xylol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und Nitrobenzol, Anilin und

Spannung d. Dämpfe	Temperat.	Spannung d. Dämpfe	Temperat.	Spannung d. Dämpfe	Temperat.
	Sauerstoff			Stickstoff	
cm	°C.	cm	°C.	cm	°C.
74,0	—181,5	5,9	—195,13	74,0	—193
16,0	190	5,8	195,3	12,0	201
14,0	190,05	5,6	195,44	10,0	201,25
10,0	190,5	5,4	195,5	8,0	201,7
9,0	190,8	5,2	196,0	7,0	202,5
8,6	191,35	5,0	196,2	6,0	204
8,4	191,6	4,7	196,3	4,2	206
8,2	191,88	4,4	196,6		
8,0	191,98	4,2	197,5	Kohlenoxyd	
7,8	192,13	4,0	197,7		
7,7	192,3	3,8	198,0	73,5	—190
7,6	192,31	3,6	198,3	16,0	197,5
7,4	192,53	3,2	198,7	14,0	198,4
7,1	192,71	3,0	198,7	12,0	198,5
6,8	193,1	2,8	199,25	11,2	198,75
6,4	163,56	2,6	199,4	10,0	198,83
6,2	194,2	2,2	199,95	6,0	201,5
6,0	194,4	2,0	200,4	4,0	201,6.

Nitrobenzol wurden im Dampfstrom destilliert. Eine vollständige Trennung konnte nicht in allen Fällen erzielt werden, doch waren die Resultate so befriedigend, dafs die Methode praktisch brauchbar erscheint. (Chem. N. **51**. 189. 17. [2.] April. London, Chem. Soc.)

A. Dupré, *Über ein galvanisches Element mit zwei Flüssigkeiten.* Um die Dauer der Dichromatelemente zu erhöhen, hat der Vf. einen Teil der Schwefelsäure durch eine äquivalente Menge Salpetersäure ersetzt. Als solche Elemente in Thätigkeit gesetzt wurden, zeigte sich, dafs die erwartete Entwicklung von Stickstoffdioxyd oder Untersalpetersäure ausblieb, dafs diese also jedenfalls von der Chromsäure fixiert wurde. Ein direkter Versuch bestätigte dies. Der Vf. leitete sieben Stunden lang einen Strom von Stickstoffdioxyd durch 200 ccm einer Lösung von Chromsäure in Salpetersäure, und das Gas wurde während dieser ganzen Zeit vollständig absorbiert.

Hiernach konnte es nicht mehr zweifelhaft sein, dafs die Unterdrückung der roten Dämpfe auch bei den BUNSEN'schen Elementen möglich sei, und der Vf. stellte verschiedene Versuche an, um das beste Mischungsverhältnis dafür herauszufinden. Die Versuche sind noch nicht beendigt, allein der Vf. teilt die bis jetzt erhaltenen Resultate mit. Als depolarisierende Flüssigkeit wendet er einfach Salpetersäure an, in welcher 75 g Kaliumdichromat pro Liter gelöst sind. In die Zinkzelle kann man, wie üblich, verdünnte Säuren oder Kaliumdisulfat etc. füllen. Die angegebenen Resultate beziehen sich auf eine 30prozentige Salzlösung.

Ein BUNSEN'sches Element mit einem Zinkcylinder von 0,086 m inneren Durchmesser und 0,125 m Eintauchungshöhe wurde mit 650 ccm Salzlösung und die Thonzelle, welche die Kohle enthielt, mit 350 ccm depolarisierender Flüssigkeit gefüllt; das Element arbeitete ohne merklichen Verlust fünfzehn Stunden lang und gab 8—9 Ampères und ungefähr 2 Volts; die elektromotorische Kraft variierte etwas mit der Konzentration der angewendeten Säure.

Da die Salpetersäure ziemlich teuer ist, so suchte der Vf. dafür einen Ersatz, indem er 510 g gepulvertes Natriumnitrat in 600 ccm Wasser löste und dazu allmählich 400 ccm gewöhnlicher Schwefelsäure und 60 g gepulvertes Kaliumdichromat setzte. Diese Flüssigkeit enthält alle Elemente der vorhergehenden, nur ist die Salpetersäure etwas mehr verdünnt, indessen ist sie ein sehr guter Leiter und giebt ausgezeichnete Resultate. Dasselbe Element arbeitete damit fünfzehn Stunden lang und gab ungefähr 8 Ampères und 1,5 bis 1,7 Volt. Alle diese Messungen wurden mit dem Ampèremeter und dem Voltmeter von DEPREZ-CARPENTIER ausgeführt. Die Konstanten der Säule werden noch genauer bestimmt werden müssen, allein die obigen Zahlen zeigen bereits die Vorzüge der Säule zur Erzeugung von elektrischem Licht, zum Treiben der Motore für Aerostaten etc.

THAME hat früher eine Säule mit Salpetersäure und Chlorochromsäure vorgeschlagen; andererseits haben HOLMES und BURCKE Versuche mit Säulen ausgeführt, welche mit einem Gemenge von Natriumnitrat und Schwefelsäure gefüllt waren. Die Versuche waren dem Vf., als er die seinigen begann, unbekannt. Sie scheinen auch nicht praktisch aus-

genutzt worden zu sein; ebenso verhält es sich mit den Elementen, bei denen man Ferrosalze zur Unterdrückung der nitrosen Dämpfe angewendet hat.

Der Vf. hofft, daſs es mit seinem Elemente nicht ebenso gehen wird, bei welchem in der That die Entwicklung der salpetrigen Dämpfe vollkommen unterdrückt ist. Um seine praktische Anwendung zu erleichtern, beabsichtigt der Vf., ihm eine solche Konstruktion zu geben, daſs sich die beiden Flüssigkeiten in der Ruhe nicht mischen können. (C. r. **100**. 987—89. [13.*] April.)

Gaston Tissandier, *Apparat zur Entwicklung von Wasserstoff, Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff.* Zur Aufnahme des granulierten Zinks oder Marmors etc. dient ein 60 cm hoher Fuſscylinder *M* mit drei Tubulaturen (Fig. 1). Derselbe wird nach dem Füllen mit einer undurchlässigen Membran, z. B. mit gefirniſster Seide verbunden. Ein groſses Reservoir *R* enthält die zur Entwicklung des Gases nötige Flüssigkeit, z. B. Schwefelsäure, mit dem sieben- bis achtfachen Volum Wasser verdünnt, oder entsprechend verdünnte Salzsäure etc. Im übrigen ergiebt sich die Konstruktion des Apparates aus der Figur. Um die Gasentwicklung in Gang zu setzen, öffnet man den Hahn *R*. Die Säure steigt in den Fuſscylinder von unten nach oben, und das entwickelte Gas entweicht aus *D*. Ist die Flüssigkeit bis zur halben Höhe des Fuſscylinders gestiegen, so flieſst sie in die Röhre *T*, und aus dem offenen Ende derselben ab. Hierdurch wird ein hydraulischer Verschluſs gebildet, welcher den Austritt des Gases verhütet. In dem Maſse, als das Zink etc. sich löst, sinkt neues aus dem oberen Teile des Cylinders nach; da auſserdem die Flüssigkeit durch kontinuierlichen Zufluſs erneuert wird, so entwickelt sich das Gas mit groſser Regelmäſsigkeit u. in starkem Strome. Vf. hat diesen Apparat ursprünglich zur Füllung eines Luftballons benutzt und hierbei 40 l Gas in 20 Minuten entwickelt. Durch den Hahn *R* läſst sich überdies der Gasstrom leicht regulieren. Ist die Operation zu Ende, so schlieſst man den Hahn u. läſst einen Strom warmes Wasser hindurchlaufen, um das Krystallisieren des gebildeten Zinksulfates zu verhüten. Man muſs warmes Wasser anwenden, weil der Cylinder durch die Reaktion stark erhitzt ist und sofort springen würde, wenn man kaltes Wasser nachflieſsen lieſse. (Bull. Par. **43**. 233—36.)

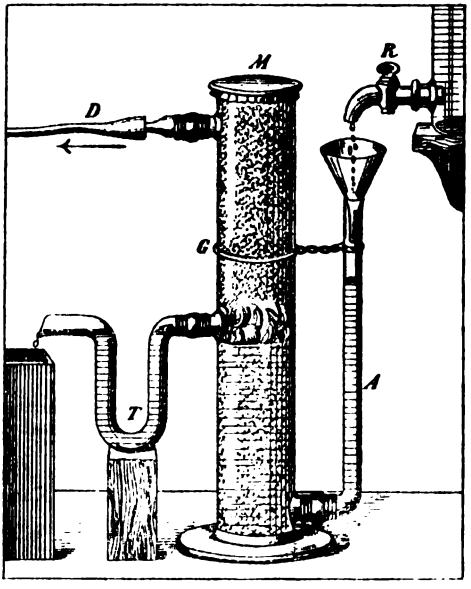


Fig. 1.

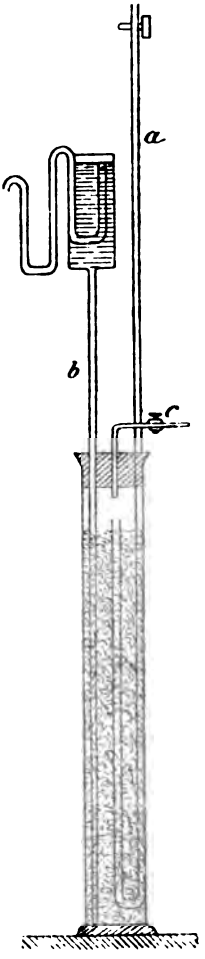


Fig. 2.

Ch. Cloëz, *Über eine Modifikation des Wasserstoffentwicklungsapparates von Tissandier.* (Fig. 2.). Ein Fuſscylinder von 40 cm Höhe und 5 cm innerem Durchmesser wird mit granuliertem Zink gefüllt und mittels eines Stöpsels verschlossen, durch welchen drei Röhren gehen. Die eine, *c*, dient zur Abführung des Gases, die andere, *a*, geht bis auf den Boden des Cylinders, ist dort umgebogen und reicht oben wieder bis über die Oberfläche des Zinks. Die dritte Röhre *b* endlich ist etwas weiter, als jene, geht ebenfalls bis zum Fuſse des Cylinders und ist dort zu einer Spitze ausgezogen. Oberhalb des Stöpsels ist sie verlängert und endigt in ein offenes Gefäſs von 4 cm Durchmesser. In dieses ist,

wie die Figur 2 zeigt, eine zweimal heberförmig umgebogene Röhre eingelegt. Sie dient zur Entleerung der benutzten Flüssigkeit, welche, sobald die Heber gefüllt sind, kontinuierlich ausfliefst. Die Säure fliefst durch die Röhre *a*, welche oben mit einem Hahne versehen ist, nach. (Bull. Par. **43**. 102—106.)

2. Allgemeine Chemie.

J. Thoulet, *Einwirkung zwischen gelösten und in Flüssigkeiten untergetauchten festen Körpern.* In einer früheren Mitteilung (S. 49) hat der Vf. einige Versuche mitgeteilt, durch welche er eine Einwirkung zwischen solchen Körpern konstatieren konnte. Die folgenden Versuche dienen zur näheren Erforschung dieser Erscheinung.

Das früher gefundene Gesetz lautete:

1. *Es findet Einwirkung zwischen gelösten und festen, in diese Lösung eingetauchten Körpern statt.*

Die neueren Versuche haben ergeben:

2. *Diese Einwirkung erfolgt augenblicklich.*

Es wurde eine titrierte, wässerige Lösung von Chlorbarium in drei Kolben gebracht, deren jeder 125 g Quarz von Madagascar enthielt; dieser wurde fein gepulvert und mit Säuren und dann mit siedendem Wasser vollständig gewaschen. Die Kolben wurden auf einer konstanten Temperatur von 27° erhalten. Jeder derselben enthielt 50 ccm titrierte Chlorbariumlösung. Man liefs diese Lösung mit dem Quarzpulver verschieden lange in Berührung, und zwar von 5 Minuten an bis 744 Stunden, filtrierte dann und bestimmte. Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt; die Resultate derselben sind in der folgenden Tabelle verzeichnet, welche die auf 1000 g Flüssigkeit bezogene Chlorbariummenge angiebt.

Dauer der Berührung		
Probelösung	150,70	150,76
5 Minuten	—	150,52
2 Stunden	150,60	—
24 „	150,51	—
26 „	—	150,52
48 „	150,47	150,53
72 „	150,50	—
173 „	—	150,99
243 „	—	150,77
291 „	—	150,64
744 „	—	150,80.

Diese Tabelle zeigt, dafs die Wirkung sogleich eintritt. Nach 48 Stunden steigt der Titer und geht zuletzt über den der Probeflüssigkeit. Dies rührt jedenfalls von einer Konzentration der Lösung her, welche übrigens auch bei der Probeflüssigkeit beobachtet wurde, und ihre Ursache entweder in dem Öffnen der Kolben bei der Probeentnahme oder in dem nicht absolut dichten Verschlusse des Glasstöpsels hat.

Diese Analysen verlangen grofse Vorsicht. Ohne in Einzelheiten einzugehen, beschränkt sich der Vf. auf die Bemerkung, dafs alle Proben abgewogen und nicht gemessen wurden, dafs die Filtration mittels eines Hebers geschah und endlich, dafs man die Fällung mit Schwefelsäure ausführte, welche jedesmal die gleiche Menge Säure und Wasser enthielt.

3. *Unter sonst gleichen Bedingungen ist die Anziehung proportional der Oberfläche des eingetauchten Körpers.*

Quarz von Madagascar wurde, wie oben beschrieben, gereinigt und in drei Teile geteilt. Der erste Teil bestand aus Körnern, welche durch ein Sieb mit runden Löchern von 1 mm Durchmesser gegangen waren und durch ein zweites Sieb mit gleichfalls runden Löchern von 0,8 mm Durchmesser aufgehalten wurden. Man kann also annehmen, dafs die Körner einen mittleren Durchmesser von 0,9 mm oder einen Halbmesser von 0,45 mm haben. Die zweite Menge bestand aus Körnern, welche durch Löcher von 0,6 mm gegangen und durch ein zweites Sieb mit Löchern von 0,4 mm aufgehalten waren. Ihr mittlerer Durchmesser beträgt demnach 0,5 mm und ihr mittlerer Radius 0,25 mm. Die dritte Portion endlich war durch ein feines Battistsieb gegangen; sie wurde unter dem Mikroskop gemessen und ihr mittlerer Durchmesser auf 0,1 mm bestimmt. Alle diese Körner wurden von neuem mit Säuren und siedendem Wasser gewaschen und in drei Kolben gebracht, deren Stöpsel man mit einer dünnen Schicht Vaseline einrieb. Jeder Kolben enthielt 125 g Quarz und 75 ccm einer titrierten Lösung von Chlorbarium. Alle

oben angegebenen Vorsichtsmafsregeln wurden auch hier angewendet und die Dauer der Versuche auf drei bis vier Stunden beschränkt. Jeder Wert ist das Mittel aus drei gut übereinstimmenden Analysen.

Probeflüssigkeit. 1000 g Flüssigkeit enthielten 133,37 g BaCl (Mittel aus fünf Analysen.)

Körner von 0,45 mm Radius. Die Flüssigkeit enthielt nach der Berührung 133,38 g BaCl auf 1000 g.

Körner von 0,25 mm Radius. Die Flüssigkeit enthielt nach der Berührung nicht mehr als 133,33 g BaCl auf 1000 g.

Körner von 0,05 mm Radius. Die Flüssigkeit enthielt nach der Berührung 132,87 g BaCl auf 1000 g.

Nimmt man an, dafs in jedem Falle die Körner kugelförmig sind, so ist das Volum eines Kornes $\frac{4}{3}\,\pi.R^3$, und sein Gewicht $\frac{4}{3}\,\pi.R^3.D$; die Zahl der Körner in 125 g beträgt $\frac{3\times 125\,000}{4\,\pi\ R^3D}$; da die Oberfläche eines jeden $4\,\pi R^2$ ist, so beträgt die Gesamtoberfläche von 125 g $\frac{3\times 125\,000}{R.D}$. Das Verhältnis der Gesamtoberflächen zwischen 125 g Körnern vom Radius R, und 125 g Körnern von dem kleinen Radius R' ist $\frac{R'}{R}$.

Wendet man diese Formeln auf die obigen drei Korngröfsen an, so erhält man:

Körner von 0,45 mm. Zahl der Körner in 125 g: 129 410; Oberfläche S gleich 0,320 512 qm.

Körner von 0,25 mm. Zahl der Körner in 125 g: 695 463; Gesamtoberfläche S gleich 0,576 923 qm.

Nennt man a, a', a'' die Differenzen im Titer, welche durch die Berührung jeder Kornspezies mit der Probeflüssigkeit bewirkt worden sind, so hat man:

$$\begin{aligned} a &= 133{,}47-133{,}38 = 0{,}09\\ a' &= 133{,}47-133{,}33 = 0{,}14\\ a'' &= 133{,}47-132{,}87 = 0{,}60. \end{aligned}$$

Nun ist:

$$\frac{S}{S'} = \frac{1}{1{,}80'}\quad \frac{a}{a'} = \frac{9}{14} = \frac{1}{1{,}55};$$

und wenn man setzt:

$$\frac{a}{a''} = \frac{0{,}09}{0{,}60} = \frac{1}{6{,}7} \text{ und } \frac{S}{S''} = \frac{x}{0{,}45} = \frac{1}{6{,}7},$$

so ergiebt sich:

$$x = 0{,}067,$$

das ist für den Durchmesser der feinsten Körner 0,134 mm, ein Wert, der durch die mikroskopische Messung bestätigt wird.

Erwägt man, dafs das Volum der Körner trotz der Sorgfalt, die man bei ihrer Herstellung angewendet hat, doch nicht ganz regelmäfsig ist, und dafs man andererseits durch die Reduktion auf 1000 g Flüssigkeit die beim Wiegen von etwa 5 g Substanz gemachten Fehler mit 200 multipliziert, so darf man die obigen Zahlen als eine Bestätigung des oben aufgestellten dritten Gesetzes ansehen. (C. r. **100**. 1002—4. [13.*] April.)

F. M. Raoult, *Einfluſs der Verdünnung auf den Erniedrigungskoeffizient des Erstarrungspunktes der in Wasser gelösten Körper.* Der Erniedrigungskoeffizient des Erstarrungspunktes einer in Wasser gelösten Substanz ist $\frac{C}{P}$, d. h. er ist eine Zahl, welche man erhält, wenn man die Erniedrigung C des Schmelzpunktes durch das Gewicht P der in 100 g Wasser enthaltenen Substanz dividiert. Rüdorff und De Coppet haben untersucht, in welcher Weise der Erniedrigungskoeffizient mit dem Konzentrationsgrad der Lösungen variiert, aber ihre Versuche haben sich nur auf Salzlösungen bezogen. Der Vf. hat die Untersuchung wieder aufgenommen und auf Säuren, Basen und organische Verbindungen ausgedehnt. Besonders hat er sich damit beschäftigt, die Erniedrigungskoeffizienten zwischen 0° und —4° oder vielmehr zwischen —0,20° und —4° zu bestimmen, denn zwischen 0° und —0,20° besitzen die Temperaturen nicht hinreichende Genauigkeit, um in Rechnung gezogen zu werden. Das beste Mittel, die Resultate darzustellen, ist das folgende:

Zu Abcsissen werden die Erniedrigungen C des Schmelzpunktes und zu Ordinaten die Erniedrigungskoeffizienten $\frac{C}{P}$ genommen, welche man berechnet, indem man als P das Gewicht der *wasserfreien*, in 100 g Wasser gelösten Substanz nimmt. Die so erhaltenen Kurven sind einfach und ähneln den Bogen von Hyperbeln. Der am stärksten gekrümmte Teil dieser Kurven liegt nahe bei der Ordinatenaxe und kehrt seine Konvexität der Abscissenaxe zu. Der weniger gekrümmte Teil entfernt sich von der Ordinatenaxe und wird mehr und mehr geradlinig. Im allgemeinen differiert der geradlinige Teil einer jeden Kurve schon wenig von einer Geraden, sobald der Erstarrungspunkt niedriger als -2^0 ist, oder die Lösung mehr als 1 Mol. Substanz in 2 l Wasser enthält. Dieser geradlinige Teil kann übrigens parallel der Abscissenaxe sein oder sich von ihr entfernen oder endlich ihr sich nähern. Die beiden ersten Fälle treten ein, wenn der gelöste Körper dem BLAGDEN'schen Gesetze folgt; der geradlinige Teil der Kurve entfernt sich wenig von der Abscissenaxe oder ist ihr parallel, je nachdem der Körper in der Lösung in wasserhaltigem oder wasserfreiem Zustand existiert. Allein dieser Umstand veranlafst durchaus keine Unbestimmtheit bei der Feststellung des normalen Erniedrigungskoeffizienten. Dieser Punkt ist von RÜDORFF und DE COPPET festgestellt worden, und der Vf. kommt deshalb nicht nochmals darauf zurück. Die Dinge verhalten sich nicht mehr so einfach, wenn der geradlinige Teil der Kurve sich der Abscissenaxe nähert, d. h. wenn $\frac{C}{P}$ abnimmt in dem Mafse, wie C zunimmt, was bei den Nitraten der Fall ist. DE COPPET, welcher diese Anomalie bemerkte, schrieb sie einer Veränderung des gelösten Körpers zu, ohne Näheres darüber zu sagen. Der Vf. glaubt seinerseits, dafs die Wirkung durch die Vereinigung mehrerer gelöster Moleküle zu einem einzigen hervorgebracht wird, wenn die Konzentration gröfser wird. Wenn man zu der nicht gesättigten Lösung einer bestimmten Verbindung eine neue Menge derselben hinzufügt, so teilt sich diese in zwei Teile, von denen sich der eine zu der schon gelösten Substanz, der andere zum Wasser addiert, und zwar proportional zu der Zahl der Moleküle beider. Der erste Teil trägt zur Bildung stärker kondensierter Moleküle bei und erniedrigt den Erstarrungspunkt nicht; der Teil dagegen, welcher sich dem Wasser beimischt, löst sich darin in seinen ursprünglichen Zustand auf und erniedrigt den Erstarrungspunkt in Übereinstimmung mit dem BLAGDEN-schen Gesetz. Deshalb vermindert sich der Erniedrigungskoeffizient $\frac{C}{P}$ und seine Verminderung ist proportional der Zunahme der Erniedrigung des Erstarrungspunktes. Die Kurve, welche ihn repräsentiert, ist also eine Gerade, welche sich der Abscissenaxe nähert, wie dies für das Natriumnitrat der Fall ist. Wird diese Gerade hinreichend verlängert, so schneidet sie die Ordinatenaxe in einem Punkt, dessen Ordinate den Erniedrigungskoeffizient angiebt, für den Fall dafs die Substanz ohne Kondensation gelöst ist, d. h. also den normalen Erniedrigungskoeffizient. Dieser so bestimmte Wert entspricht besser als jeder andere den allgemeinen Gesetzen, welche der Vf. früher aufgestellt hat.

Betrachten wir nun die Kurven der Erniedrigungskoeffizienten in dem Teile, welcher der Ordinatenaxe am nächsten liegt und so verdünnten Lösungen entspricht, dafs dieselben zwischen 0^0 und -1^0 erstarren. Jede Kurve zeigt innerhalb dieses Intervalls eine eigentümliche Form, welche bis jetzt noch kein Beobachter bemerkt hat. Es ist die Form eines Bogens, welcher sich mehr oder weniger rasch zur Koordinatenaxe erhebt und diese zu berühren strebt. Hieraus folgt, dafs der Erniedrigungskoeffizient irgend einer Verbindung mit der Verdünnung zunimmt und mehr und mehr Werte annimmt, welche höher sind als die normalen. Nun entspricht eine solche Zunahme immer einer Vermehrung der Zahl der Moleküle, also einer partiellen Zersetzung der gelösten Substanz. Man ist deshalb genötigt, anzunehmen, dafs alle Körper sich mehr oder weniger in ihren sehr verdünnten Lösungen zersetzen. Aus verschiedenen Arbeiten von BERTHELOT und anderen weifs man bereits, dafs dies bei sehr vielen Salzen der Fall ist. Es scheint jetzt, dafs die Salze nicht die einzigen Körper sind, welche sich so verhalten, und dafs auch die Schwefelsäure, der Alkohol, die Weinsäure, der Zucker etc., wenn auch in geringerem Grade eine beginnende Dissociation zeigen. (C. r. **100**. 982—84. [13*] April.)

Joannis, *Thermische Untersuchungen über die Oxyde des Kupfers.* Zu verschiedenen Malen ist die Existenz von intermediären Oxyden zwischen dem Oxydul Cu_2O und dem Oxyd CuO angezweifelt worden. Durch die Untersuchungen über die Dissociation des letztren sind DEBRAY und JOANNIS zu der Schlufsfolgerung gelangt, dafs es nur zwei Oxyde Cu_2O und CuO giebt (**84**. 918.)

Die vorliegenden Versuche hatten zum Zweck, auf einem ganz verschiedenen Wege, als dem bisher eingeschlagenen, zu zeigen, dafs die Körper, welche man durch Schmelzen der beiden Oxyde erhält, und welche je nach der Temperatur eine verschiedene Zusammen-

setzung zeigen (Cu_5O_3 nach FAVRE und MAUMENÉ; Cu_2O_3 nach SCHÜTZENBERGER), nichts anderes als Gemenge sind. Zu diesem Zwecke wurde die Wärme bestimmt, welche entwickelt wird, wenn man ein Gemenge der beiden Oxyde Cu_2O und CuO, welches der Formel Cu_2O_2 entspricht, in einer geeigneten Flüssigkeit löst und dann die gefundene Zahl mit derjenigen vergleicht, welche ein gleiches Gewicht des geschmolzenen Gemenges derselben Zusammensetzung unter genau gleichen Bedingungen giebt.

Es wurde zuerst versucht die Oxyde in der Kälte in verschiedenen, mehr oder weniger konzentrierten Säuren zu lösen; Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Fluorwasserstoffsäure greifen die bei hoher Temperatur geglühten Oxyde nur mit grofser Langsamkeit an. Sie eignen sich infolgedessen nicht zu einer kalorimetrischen Untersuchung. Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure ist viel energischer, aber immer noch etwas langsam; nach verschiedenen Versuchen blieb der Vf. bei folgendem Gemenge stehen:

Chlorwasserstoffsäure (enthaltend 91 g Säure im Liter) und Jodammonium, welches in bezug auf die Reaktionsprodukte wie Jodwasserstoffsäure wirkt, aber viel rascher auf das Kupferoxyd einwirkt, als reine Jodwasserstoffsäure. Die Reaktion läfst sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$Cu_2O + HJ = Cu_2J + HO,$$
$$2CuO + 2HJ = Cu_2J + J + 2HO.$$

Es wird Jod abgeschieden und Kupferjodür zum Teil gefällt; diese Fällung war wegen der Gegenwart des freien Jods und der in der Flüssigkeit vorhandenen Ammoniaksalze sehr unvollständig. Es wurde festgestellt, dafs sowohl bei der Einwirkung auf das ungeglühte, als auch auf das geschmolzene Oxydgemenge genau dieselbe Menge Jod in Freiheit gesetzt wird; zugleich vermindert sich die Acidität der Flüssigkeit um genau gleiche Gröfsen bei beiden Gemengen.

Um die Versuche absolut vergleichbar zu machen, erhitzte man zuvor sowohl das schwarze Oxyd, als auch das Oxydul jedes für sich bis auf dieselbe Temperatur, bei welcher das Gemenge beider schmilzt; in der That entwickeln gewisse Oxyde beim Auflösen in Säuren sehr verschiedene Wärmemengen, je nach der Temperatur, auf welche sie vorhin erhitzt waren.

Die kalorimetrischen Messungen wurden mit dem BERTHELOT'schen Apparat ausgeführt. Eine Proberöhre mit einem eigentümlich geformten Umrührer versehen, taucht in das Wasser des Kalorimeters. Man brachte in dieselbe 2 g Oxyd und 20 ccm Chlorwasserstoffsäure, welche 20 g Jodammonium gelöst enthielt. Die Einwirkung auf die zuvor durch Seidengaze (Nr. 140) gesiebten Oxyde dauerte ungefähr $^1/_2$ Stunde, und zwar bei beiden Oxydgemengen gleich lange. Wegen dieser ziemlich langen Versuchsdauer war es nötig, gewisse Korrektionen anzubringen. Diese wurden nach der Methode von REGNAULT und PFAUNDLER berechnet und übrigens auch verschiedene Vorsichtsmafsregeln genommen, so z. B. führte man immer zwei Versuche hintereinander aus, den einen mit einem einfachen Gemenge, den anderen mit einem geschmolzenen Gemenge, und begann bald mit diesem, bald mit jenem. Bei einem jeden solchen Doppelversuch wurde die Temperatur auf einige Zehntelgrade genau gleich erhalten, um nahezu identische Korrektionen zu haben. Bei jedem Versuche bestimmte man ferner die Anfangs- und Endgeschwindigkeit der Erhitzung oder der Abkühlung ungefähr 15 Minuten lang etc.

Auf diese Weise wurde die mittlere Lösungswärme von 2 g der beiden Gemenge gefunden wie folgt:

Einfaches Gemenge	+26,33 cal für 111,1 g (1 Äq.)
Geschmolzenes Gemenge . .	+26,15 cal für 111,1 g (1 Äq.)

Hieraus folgt, dafs das geschmolzene Gemenge von der Zusammensetzung Cu_2O_2 ohne Entwicklung oder Absorption von Wärme gebildet wurde, im Gegensatz zu dem Verhalten der basischen Oxyde der anderen Metalle:

$$\text{Magneteisenoxyd } FeO + Fe_2O_3 = Fe_3O_4 \text{ entwickelt } +4{,}5 \text{ cal.}$$

Man hätte nun noch weiter untersuchen können, ob die geschmolzenen Gemenge von der Zusammensetzung Cu_5O_3 aus den beiden Oxyden Cu_2O und CuO ebenfalls ohne Wärmeentwicklung sich bilden, allein eine solche Untersuchung erscheint unnütz, denn nach dem Vorigen ist das geschmolzene Gemenge Cu_2O_2 keine bestimmte chemische Verbindung; man kann es, wenn man die Existenz von Cu_5O_3 annimmt, als ein Gemenge von Cu_5O_3 und CuO betrachten:

$$2Cu_2O_2 = Cu_5O_3 + CuO.$$

Da sich nun jenes wie ein Gemenge von Cu_2O und CuO verhält, so mufs dasselbe auch für Cu_5O_3 gelten. (C. r. **100**. 999—1001. [13*] April.)

4. Organische Chemie.

K. Olszewski, *Flüssiges und festes Sumpfgas und Stickoxyd. Sumpfgas.* Das in der gewöhnlichen Weise durch Erhitzen eines Gemenges von Natriumacetat, Natriumhydrat und Calciumhydrat dargestellte Sumpfgas enthält Acetondämpfe und Wasserstoff. Das Aceton läfst sich leicht dadurch beseitigen, dafs man das Gasgemenge durch abgekühlte Röhren leitet, welche mit Wasser befeuchtete Glasperlen enthalten, aber die Trennung des Wasserstoffes bietet gröfsere Schwierigkeiten dar. Stellt man das Sumpfgas andererseits nach dem Verfahren von GLADSTONE und TRIBE mittels des Kupferzinkpaares aus einem Gemenge von Methyljodid und Alkohol dar, so ist es zwar frei von Wasserstoff, enthält aber noch Methyljodiddämpfe, welche ebenfalls nicht leicht zu beseitigen sind. Bei seinen Versuchen hat der Vf. beide Darstellungsmethoden benutzt, um die Resultate gegenseitig zu kontrollieren. Die Bestimmung des kritischen Punktes und der Verflüssigungstemperaturen bei hohen Drucken hat immer übereinstimmende Resultate gegeben, wenn man das aus Natriumacetat bereitete Sumpfgas, nachdem es verflüssigt war, zum Sieden brachte, wodurch der Wasserstoff beseitigt wurde. Um den Erstarrungspunkt zu bestimmen, benutzte der Vf. ebenfalls aus Acetat bereitetes Gas, weil die Methyljodiddämpfe, welche das nach dem anderen Verfahren dargestellte Gas enthält, sich leichter kondensieren und eine genaue Bestimmung des Erstarrungspunktes erschweren. Folgendes sind die Resultate:

Druck. Atm.	Temperatur.	Druck. Atm.	Temperatur.	
54,9	— 81,8° (krit. Punkt)	6,2	— 138,5°	
49,0	— 85,4°	2,24	— 153,8°	
40,0	— 93,3°	1,0	— 164,0°	
26,3	— 105,8°	80 mm Quecksilber	— 185,8°	Erstarrungspunkt
21,4	— 110,6°	5 mm „	— 201,5°	
11,0	— 126,8°			

Wenn man den Druck bis auf 80 mm erniedrigt, so beginnt das flüssige Methan zu erstarren. Erniedrigt man die Temperatur dann noch weiter, so bildet sich eine weifse, schneeartige Masse.

Stickoxyd. Dasselbe wurde durch Erhitzen von Ferrosulfat mit verdünnter Salpetersäure dargestellt. Die Versuche bieten Schwierigkeiten dar, weil man die Bildung von Untersalpetersäure, welche die Metallteile des Apparates angreifen würde, durch Luftzutritt vermeiden mufs. Der Vf. brachte in die NATTERER'sche Flasche einige Stücke Kaliumhydrat, evakuierte dieselbe und komprimierte dann das Stickoxyd bis auf 80 Atmosphären. Folgendes sind die Resultate:

Druck. Atm.	Temperatur.	Druck. Atm.	Temperatur.	
71,2	— 93,5° (krit. Punkt)	10,6	— 129,0°	
57,8	— 97,5°	5,4	— 138,0°	
49,9	— 100,9°	1,0	— 153,6°	
41,0	— 105,0°	138 mm Quecksilber	— 167,0°	Erstarrungspunkt
31,6	— 110,0°	18 mm „	— 176,5°	
20,0	— 119,0°			

Wenn man den Apparat sorgfältig von Luft befreit, so ist das flüssige Stickoxyd eine farblose Flüssigkeit. Im anderen Falle besitzt es eine grüne Farbe und enthält eine geringe Menge wasserfreie salpetrige Säure.

Man sieht aus den obigen Tabellen, dafs das Stickoxyd erst bei — 153,6° entsprechend einem Quecksilberdruck von 138 mm zu erstarren beginnt; später bildet es eine vollkommen weifse, schneeähnliche Masse. Bei 71,2 Atm. war der Meniskus schon wenig sichtbar, verschwand aber nicht vollständig.

Vergleicht man die Kurve der Verflüssigung des Stickoxydes mit der des Stickstoffes, Kohlenoxydes, Sauerstoffes und Sumpfgases, so sieht man, dafs beim Stickoxyd der Druck rascher mit der Temperatur steigt, als bei den anderen Gasen. Die Anomalie des ersteren wird besonders sichtbar, wenn man seine Verflüssigungskurve neben die des Sumpfgases zeichnet. Man sieht dann, dafs die Siedetemperatur des Stickoxydes bei gewöhnlichem Atmosphärendruck um 10,4° die entsprechende Temperatur des Sumpfgases übersteigt, während die Verflüssigungstemperatur bei einem Drucke von 49 Atm. 15° niedriger, als

die des Sumpfgases ist. Die Verflüssigungskurven der beiden Gase schneiden sich in einem Punkte, deren Koordinaten 8 Atm. und — 132° sind.

Man könnte zur Erklärung dieser Anomalie annehmen, dafs die Molekularzusammensetzung des Stickoxydes bei sehr niedriger Temperatur von der bei gewöhnlicher Temperatur (NO) verschieden ist. Das Molekül könnte eine komplexere Zusammensetzung haben, und das Gas eine Dissociation erleiden in dem Mafse, wie die Temperatur sich bis zur gewöhnlichen steigert. Um diese Frage zu entscheiden, müfste man die Dichte des Gases bei sehr niedriger Temperatur bestimmen. Der Vf. beabsichtigt, dies nächstens auszuführen. (C. r. **100.** 940—43.

J. W. James, *Derivate des Taurins.* Der Vf. hat Mono-, Di- und Triamin auf die entsprechenden Salze der β-Chloräthansulfonsäure einwirken lassen und auf diesem Wege mono-, di- und trisubstituierte Derivate (β-Amidoäthylsulfonsäure) erhalten. Die Methode besteht darin, dafs das substituierte Ammoniaksalz der Säure mit der berechneten Menge des Amins in einer geschlossenen Röhre zehn Stunden auf 160° erhitzt wird, worauf das Taurinderivat sich bildet, gemischt mit dem Hydrochlorid der Base. Für Mono- und Diderivate wurde folgende Methode zur Trennung der Hydrochloride benutzt. Der Inhalt der Röhre wurde mit einem Überschusse von Bariumhydrat behandelt und Dampf durchgeleitet, bis alles Amin abdestilliert war. Das Barium beseitigte man durch Eingiefsen der siedenden Lösung in die berechnete Menge siedender, verdünnter Schwefelsäure; nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfates wurde die Lösung verdampft und hinterliefs das substituierte Taurin.

Da Trimethyltaurin leicht durch verdünnte Alkalilösung zersetzt wird, so kann Bariumhydrat nicht angewendet werden; es wurde indes in genügend reinem Zustande durch Kochen des Gemenges von Trimethyltaurin und Trimethylammoniumchlorid mit starkem Alkohol erhalten, welcher nur das Chlorid löst.

Auf diese Weise hat der Vf. *Äthyl-, Allyl-, Phenyl-, Dimethyl-, Diäthyl-, Methylphenyl- und Trimethyltaurin* dargestellt. Es sind das schön krystallisierte Substanzen, welche sich in Wasser und Alkohol lösen, mit Ausnahme des Trimethyltaurins, das in Alkohol unlöslich ist.

Die disubstituierten Taurine waren von besonderem Interesse, insofern entsprechende Verbindungen in der Carboxylreihe noch unbekannt sind. Das Mono- und Ditaurin bildet keine Verbindungen mit Säuren oder Platinchlorid, und in dieser Hinsicht unterscheidet es sich bestimmt von den entsprechenden Derivaten der Amidoessigsäure. Die Mono- und Diderivate haben eine saure Reaktion, Trimethyltaurin ist vollkommen neutral gegen Lackmus.

Auch die Einwirkung von Cyanamid wurde studiert und auf diese Weise *Phenyltaurocyamin* und *Dimethyltaurocyamin* erhalten. Auch dies sind krystallinische, in Wasser lösliche Substanzen. (Chem. N. **51.** 189. 17. [2.] April. London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **47.** 367.)

J. W. James, *Über die Darstellung von Äthylenchlorothiocyanat und β-Chloräthansulfonsäure.* Man erhält eine gute Ausbeute des Thiocyanates, wenn man das Produkt der Einwirkung von Kaliumthiocyanat auf Äthylenchlorobromid unter vermindertem Drucke destilliert. Reine Chloräthansulfonsäure kann nur durch Behandlung ihres Bariumsalzes mit Schwefelsäure gewonnen werden; selbst wenn sehr verdünnte Lösungen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, so bleibt doch etwas Blei gelöst. (Chem. N. **51.** 189. 17. [2.] April. London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **47.** 365.)

A. P. N. Franchimont, *Einwirkung von Salpetersäure auf einige zweibasische Säuren.* Wie der Vf. früher gezeigt hat, wird die wasserfreie Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur durch Salpetersäure nicht angegriffen. Die später mitzuteilenden Resultate, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Methylamide der Malonsäure und Bernsteinsäure erhalten wurden, führten ihn darauf, die Einwirkung der Salpetersäure auf einige Homologe der Oxalsäure zu untersuchen. In betreff der Malonsäure hat KOLBE (J. pr. Chem. [N. F. 2] **5.** 427.) gezeigt, dafs sie durch konzentrierte Salpetersäure unter Entwicklung von Kohlensäure lebhaft angegriffen wird. Die erhaltene Flüssigkeit gab beim Versetzen mit Natron eine gelbe Lösung, aber es gelang nicht, daraus die Nitroessigsäure, deren Bildung KOLBE annahm, zu isolieren.

Der Vf. beobachtete folgendes. Wenn man Malonsäure mit ihrem zehnfachen Gewicht Salpetersäure von 1,53 spez. Gew. versetzt und das Gefäfs durch Wasser abkühlt, so tritt sofort Kohlensäureentwicklung ein und ist bald beendigt. Die Menge der Kohlensäure entspricht zwei Carboxylgruppen. Es kann also keine Nitroessigsäure in der Lösung existieren. In betreff der Gruppe CH_2 sind zwei Fälle möglich: entweder das eine Carboxyl ist durch die Salpetersäure eliminiert und durch NO_2 ersetzt worden, während die so entstandene und wenig beständige Nitroessigsäure sich in Kohlensäure und Mononitromethan gespalten hat; oder die beiden Carboxylgruppen sind eliminiert und durch

NO_2-Gruppen ersetzt worden, wobei sich Dinitromethan gebildet hat. Die zweite Reaktion findet in der That statt, denn indem der Vf. 10 g Malonsäure anwendete, konnte er durch Destillation der mit Wasser verdünnten Lösung keine Spur Mononitromethan erhalten. Die stark rot gefärbte Flüssigkeit gab beim Destillieren mit Wasserdämpfen eine gelbe, in Wasser und Äther leicht lösliche Substanz, welche sich fast wie eine Säure verhielt, indem sie mit Natriumcarbonat ein gelbes, in Wasser und Alkohol sehr lösliches Salz bildete, das man durch Verdampfen der Lösung gewinnen konnte; es gelang nicht, daraus einen gut bestimmten Körper zu isolieren. Ein anderes Mal wurden 15 g Malonsäure in 150 g Salpetersäure gelöst und während der ganzen Reaktion auf 0° abgekühlt erhalten. Die dadurch entstandene rote Flüssigkeit wurde mit 1 l Wasser von 0° verdünnt, dann noch mit Natriumcarbonat versetzt und destilliert; die rote Farbe ging in Gelb über; allein das Destillat war farblos und enthielt keine Spur von Mononitromethan. Zur Trockne verdampft und mit Alkohol ausgezogen, hinterliefs dieses nach dem Abdampfen ein gelbes Salz. Die gelbe wässerige Lösung färbte sich unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen durch Zusatz von Essigsäure dunkelrot. Diese Lösung wurde mit Äther geschüttelt, allein man konnte daraus keinen bestimmten Körper isolieren. Das Dinitromethan, welches ohne Zweifel bei dieser Reaktion gebildet wird, scheint sich zu zersetzen.

Normale Bernsteinsäure wird durch Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Ihre Homologen, die Brenzweinsäure, Korksäure und Sebacylsäure verhalten sich ebenso.

Die Isobernsteinsäure dagegen wird fast unmittelbar unter Entwicklung von Kohlensäure angegriffen. Nun kann man bekanntlich diese Säure auf zwei verschiedenen Wegen erhalten. Entweder aus α-Chlorpropionsäure oder aus Malonsäure. Hier stellt sich demnach eine schon oft erhobene Frage entgegen, nämlich die der Gleichheit der vier Kohlenstoffvalenzen oder mit anderen Worten, die von der absoluten Identität der auf zwei verschiedenen Wegen bereiteten Substanz. Diese Frage, welche ein sehr hohes Interesse besitzt, ist noch lange nicht genügend erörtert und der Vf. glaubt, das Seinige dazu beitragen zu müssen.

Indes stiefs er auf unerwartete Schwierigkeiten. Die Isobernsteinsäure wurde nach dem Verfahren von ZÜBLIN (Ber. Chem. Ges. **12**. 1112) aus Malonsäureäther dargestellt. Indem man die Säure aus ihrer wässerigen Lösung krystallisierte, wurde sie in sehr schönen Krystallen erhalten, welche bei 130° noch nicht schmolzen. Bei 182° schmolzen sie unter Verlust von Wasser; dies ist die charakteristische Eigenschaft der normalen Bernsteinsäure. Eine bemerkenswerte intermolekulare Umsetzung scheint demnach stattgefunden zu haben. Um dies zu erklären, will der Vf. die Resultate der Versuche abwarten, mit denen er eben beschäftigt ist. Eine zweite Krystallisation gab eine bei 130° schmelzende Säure. Diese lieferte mit Salpetersäure sofort Kohlensäure, aber nur 1 Mol. für 1 Mol. Isobernsteinsäure. Eine dritte Krystallisation gab eine bei 125° schmelzende Säure und diese mit Salpetersäure eine gröfsere Menge Kohlensäure.

Die aus α-Chlorpropionsäure dargestellte Isobernsteinsäure, welche bei 130° schmolz, gab etwas mehr Kohlensäure, aber niemals 2 Mol.

Der letzte Versuch und der letzte mit der vorhergehenden Säure wurde unter absolut gleichen Bedingungen ausgeführt, selbst bezüglich der Menge Salpetersäure und Isobernsteinsäure, der Gröfse der Apparate, der Temperatur u. s. w. Ob die Differenz, welche die beiden Säuren zeigen, in einer Verunreinigung der ersteren begründet ist, oder ob die beiden Isobernsteinsäuren selbst eine Differenz zeigen, ist für den Augenblick nicht zu entscheiden. Indes ist doch soviel festgestellt, dafs die Salpetersäure unmittelbar auf die zweibasischen Säuren der Oxalsäure einwirkt, welche die beiden Carboxylgruppen mit demselben Kohlenstoffatom verbunden enthalten.

Der Vf. hat noch einige ungesättigte Säuren untersucht, nämlich Fumarsäure, Maleïnsäure, Citraconsäure und Itakonsäure. Keine derselben gab mit der Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure. Er glaubt, dafs man dieses Verhalten als einen neuen Beweis der allgemein angenommenen Formel dieser Säuren ansehen kann, d. h. dafs keine derselben zwei Gruppen Carboxyl mit einem Atom Kohlenstoff verbunden enthält. Dies stimmt auch mit der Thatsache überein, dafs sie beim Erwärmen nicht Kohlensäure, sondern Wasser abgeben und zu Anhydriden werden.

Alle diese Säuren lösen sich leicht in Salpetersäure mit Ausnahme der Fumarsäure. Die Lösung der Maleïnsäure bleibt einige Tage klar und giebt mit Wasser keinen Niederschlag. Die Maleïnsäure verwandelt sich also unter diesen Umständen nicht in Fumarsäure. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **3**. 422—26. Leiden.)

A. P. N. Franchimont, *Über die Reduktion des Nitrodimethylamins.* Um über die Struktur dieses Körpers und seiner Analogen keine Zweifel zu lassen, hat der Vf. eine

Menge davon reduziert und das Reduktionsprodukt dargestellt. Die besten Bedingungen sind die folgenden:

Man löst einen Teil Nitrodimethylamin in fünfzehn Teilen Wasser, wodurch eine bei gewöhnlicher Temperatur nahezu gesättigte Lösung entsteht; dieser fügt man sieben bis acht Teile Essigsäure und Zinkstaub allmählich in kleinen Mengen hinzu, wobei man gut umschüttelt und nach jedem Zusatz so lange wartet, bis die sich erhitzende Flüssigkeit wieder kühl geworden ist. Die ganze Menge des zuzusetzenden Zinkstaubs beträgt ungefähr fünf Teile. Sobald diese Menge verbraucht worden ist, wird die Erhitzung weit geringer und es entwickelt sich nur wenig Wasserstoff. Man filtriert und setzt überschüssiges Natron hinzu; darauf destilliert man aus einem kupfernen Gefäfs, bis die Flüssigkeit, welche übergeht, FEHLING'sche Flüssigkeit beim Erwärmen nicht mehr reduziert. Man neutralisiert mit Salzsäure und dampft auf ein kleines Volum ein. Dann setzt man überschüssiges kaustisches Kali in Stücken zu, kühlt ab und destilliert aus dem Wasserbad. Die Flüssigkeit, welche unter 80° übergeht, wird über Kaliumcarbonat oder besser noch über kaustischem Baryt rektifiziert. Der Vf. konnte kein konstant siedendes Produkt erhalten, indes ging der gröfste Teil zwischen 66° und 68° über. Im Anfang einer jeden Destillation entwickelt sich etwas Dimethylamin, welches nach der Methode von VAN ROMBURGH erkannt wurde.

Um noch sicherer zu sein, dafs er wirklich das nicht symmetrische Dimethylhydrazin unter den Händen hatte, verglich der Vf. das Produkt mit diesem Körper, welchen er zu diesem Zweck nach den Angaben von RENOUF (Ber. Chem. Ges. **13**. 2171) darstellte. Es gelang ihm nicht, die Verbindung von konstantem Siedepunkte zu erhalten, aber indem er sie unter ganz denselben Bedingungen, wie die vorige (dasselbe Gefäfs, dasselbe Thermometer u. s. w.) destillierte, konnte zwischen beiden kein Unterschied wahrgenommen werden. Von allen beiden destillierte der gröfsere Teil zwischen 66° und 68° über (764 mm). RENOUF fand einen konstanten Siedepunkt bei 62,5° und 717 mm Druck. Der Vf. stellte überdies noch das Chloroplatinat dar.

Es besteht danach kein Zweifel, dafs das Nitrodimethylamin die Zusammensetzung hat, welche der Formel $\frac{CH_3}{CH_3}>N—NO_2$ entspricht, weil es durch Reduktion unsymmetrisches Dimethylhydrazin giebt.

Der Vf. hat noch die Reduktion in alkoholischer Lösung versucht, weil das Nitrodimethylamin sich etwas besser in Alkohol, als in Wasser löst, aber das Resultat war nicht befriedigend. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **3**. 427—28. Leiden.

L. Henry, *Über die Amide der Oxaladipingruppe.* Die Amide, welche meistens feste Körper und schwerer schmelzbar sind, als die entsprechenden Säuren, schienen besonders geeignet, die alternierende Differenz in den physikalischen Eigenschaften zu zeigen, welche man in der Oxaladipingruppe zwischen den Gliedern mit paaren und unpaaren Kohlenstoffatomen findet.

1. *Einfache Amide* $\begin{matrix}OC—NH_2\\|\\(CH_2)_n\\|\\OC—NH_2\end{matrix}$. Man kennt bis jetzt nur das Oxal-, Malon- und Succinamid; um die Reihe zu vervollständigen, hat der Vf. die normalen Brenzweinsäure- und Adipinsäureamide dargestellt. Dies geschah nach der gebräuchlichen Methode durch Einwirkung von Ammoniak in konzentrierter wässeriger Lösung auf die Äther bei gewöhnlicher Temperatur. Die Reaktion, welche bei den Oxaläthern momentan und bei den Malonsäureäthern immer noch ziemlich schnell ist, wird bei dem Bernsteinsäureäther langsam; sie geht in allen Fällen mit den Methyläthern besser, als mit den Äthyläthern.

Um die Amide in bezug auf ihren physikalischen Zustand vergleichbar zu machen, wurden sie alle aus ihren warmen wässerigen Lösungen krystallisiert.

Oxalamid C—C. Ein Körper von mehligem Aussehen, bildet einen krystallinischen Staub, welcher unter dem Mikroskop wie ein Haufen prismatischer Stäbchen erscheint: unschmelzbar; bei 7,3° in 2700 Tln. Wasser löslich.

Malonamid C—CH_2—C. Gut krystallisiert in Nadeln, läfst sich auch bei seiner Bildung aus Ammoniak in meßbaren, anscheinend oktaëdrischen Krystallen erhalten; bei 168—170° schmelzend; löslich bei 8° in 12 Tln. Wasser.

Succinamid C—$(CH_2)_2$—C. Krystallinischer Staub; kleine Nadeln; schmelzbar bei 242—243°; löslich bei 9,1° in 160 Tln. Wasser.

Brenzweinsäureamid. C—$(CH_2)_3$—C. Blättchen von ziemlich grofsen Dimensionen, schmelzbar bei 175°; löslich bei 10,4° in 14 Tln. Wasser.

Adipinsäureamid. C—$(CH_2)_4$—C. Kleine Warzen oder krystallinischer Staub; schmelzbar bei 220°; löslich bei 12,2° in 227 Tn. Wasser.

Hiernach kann die Reihe der Oxaladipinamide, sowohl nach der Zahl der Kohlenstoffatome, als auch nach den physikalischen Eigenschaften in zwei Gruppen geteilt werden, welche verschiedene Typen zeigen.

a. Die Gruppe der paarigen Amide mit mikrokrystallinischem Typus, scheidet sich aus ihren wässerigen Lösungen in Krystallpulver oder krystallinischen Nadeln von geringer Gröfse aus, sie sind relativ wenig schmelzbar und wenig löslich in Wasser. Es sind die Amide der Oxalsäure (unschmelzbar), der Bernsteinsäure (Schmelzpunkt 243—245°) und der Adipinsäure (bei 220° schmelzend). Die Schmelzbarkeit nimmt in dieser Gruppe wie in den entsprechenden Säuren nach der Zahl der Kohlenstoffatome zu; dies erscheint ganz natürlich, denn die steigende Anzahl der Gruppen CH_2 giebt den Gliedern mehr und mehr den Charakter eines Kohlenwasserstoffes.

b. Die Gruppe der unpaaren Amide mit makrokrystallinischem Typus, Körper von ausgeprägt krystallinischem Ansehen, relativ leicht schmelzbar und in Wasser löslich. Dies sind die Amide der Malonsäure (Schmelzpunkt 168—170°) und der Brenzweinsäure (Schmelzpunkt 175°). Die Differenz zwischen den paaren und unpaaren Amiden zeigt sich im Moment ihrer Bildung durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf die entsprechenden Äther; die paaren Amide bilden mehlige Pulver; welche ganz das Aussehen eines amorphen Niederschlages haben, die unpaaren Amide dagegen zeigen in vollkommener Weise den krystallinischen Zustand und können selbst Krystalle von grofsen Dimensionen bilden.

Man weifs, wie sehr durch den Eintritt einer Gruppe CH_2 in eines der Glieder dieser Reihe die physikalischen Eigenschaften modifiziert werden, und im umgekehrten Sinne, wenn man von einem paaren Gliede zu einem unpaaren geht.

Überblickt man die ganze Reihe, so sieht man, dafs dieser Einfluſs des Eintrittes von einer CH_2-Gruppe sein Maximum zwischen C_2 und C_3 erreicht, und dies muſs so sein, denn in dieser Etage wird durch Addition von CH_2 eine Verbindung von exklusiv amidartiger Natur in eine andere umgewandelt, welche mehr die Funktion eines Kohlenwasserstoffes übt; von diesem Punkte wird der Einfluſs des Eintrittes von CH_2 schwächer und scheint selbst in dem Mafse abzunehmen, als die Verbindung kohlenstoffreicher wird. Dies ergiebt sich aus der folgenden Tabelle:

	Schmelzpunkt	Differenz.
Oxamid C_2—C	unschmelzbar	beträchtlich
Malonamid C—CH_2—C	168—170°	+ 72°
Succinamid C—$(CH_2)_2$—C	243—245°	— 68°
Brenzweinsäureamid C—$(CH_2)_3$—C	175°	+ 45°
Adipinsäureamid C—$(CH_2)_4$—C	220°	

2. *Symmetriche Dimethylamide* $(CH_3—HN—CO)_2=(CH_2)_n$. Man kennt bis jetzt nur derartige Derivate von Oxalsäure und Bernsteinsäure. Der Vf. hat die entsprechenden Derrivate der Malonsäure, Brenzweinsäure und Adipinsäure dargestellt, indem er Methylamin in 33prozentiger wässeriger Lösung auf die Äthyläther bei gewöhnlicher Temperatur einwirken liefs. Hierbei ist zu bemerken, dafs die Reaktion des Methylamins rascher von statten geht, als die des Ammoniaks selbst. Alle diese Dimethylamide krystallisieren regelmäfsig in Tafeln, Blättchen oder Nadeln; sie sind alle weit löslicher in Wasser als die entsprechenden einfachen Amide. Der Vf. zitiert nur ein Beispiel: während das Oxamid 2700 Tle. Wasser braucht, um sich zu lösen, löst sich das Dimethyloxamid $OC—NH(CH_3)$ / $OC—NH(CH_3)$ in nur 41 Tln. bei 9,4°.

Die unpaaren Amide sind sehr löslich in Wasser; das Verhältnis der Löslichkeit bleibt also zwischen den paaren und unpaaren Amiden erhalten, allein da diese zu leicht löslich sind, so konnte das Verhältnis nicht durch Zahlen festgestellt werden.

Die Dimethylamide sind im allgemeinen auch viel leichter schmelzbar, als die einfachen Amide; ihr Schmelzpunkt weicht wenig von dem der entsprechenden Säuren ab, mitunter kommt er denselben sogar sehr nahe, besonders bei den paaren Amiden.

Die Schmelpunkte dieser verschiedenen Körper sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Paare Reihe.	Schmelzpunkt.	Unpaare Reihe.	Schmelzpunkt.
Oxalsäurederivat C_2	209—210°	Malonsäurederivat C_3	123—125°
Bernsteinsäurederivat C_4	175°	Brenzweinsäurederivat C_5	113—115°
Adipinsäurederivat C_6	151—153°		

Es zeigt sich also auch hier wieder in bezug auf die Schmelzbarkeit die alternierende

Differenz zwischen den paaren und den unpaaren Gliedern, wie sie oben ausgesprochen worden ist. (C. r. **100**. 943—46. [6*.] April.)

C. Gräbe und **H. Schmalzigang**, *Über Diphtalyl.* Konstitution, Darstellung und Dampfdichte des Diphthalyls; Bromid desselben $C_{16}H_8O_4Br_2$,

Diphtalylchlorid $C_6H_4<\begin{matrix}CCl\\CO\end{matrix}>O\,O<\begin{matrix}CCl\\CO\end{matrix}>C_6H_4$,

Diphtalyllactonsäure $\begin{matrix}OH\\C_6H_4\end{matrix}<\begin{matrix}C\\COOH\end{matrix}\!\!=\!\!\begin{matrix}C\\O\quad CO\end{matrix}>C_6H_4$,

Hydrodiphtalyllactonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO_2H\end{matrix}\!\!-\!\!\begin{matrix}HC\\O\end{matrix}<\begin{matrix}HC\\CO\end{matrix}>C_6H_4$.

(Lieb. Ann. **228**. 126—38. März.)

A. P. N. Franchimont, *Einwirkung von Salpetersäure auf die Methylamide der Schwefelsäure.* In früheren Arbeiten (**84**. 529; 755) hat der Vf. gezeigt, dafs die Salpetersäure auf die Amide so einwirkt, als wenn der Rest einer schwachen Säure, z. B. der Ameisensäure, Essigsäure, Kohlensäure, Amidoameisensäure, durch den Rest der Salpetersäure NO_2 ersetzt würde. Nur ist bei Anwendung der Dimethylamide (vielleicht auch im allgemeinen der Dialkylamide) das Amid der Salpetersäure, welches sich bildet, beständig (Dimethylnitramid oder Nitrodimethylamin). Das Resultat, welches man mit einer starken Säure, nämlich mit der Oxalsäure erhielt, schien anzudeuten, dafs die Salpetersäure den Rest dieser Säure nicht vertreten kann. Das symmetrische Dimethyloxamid wenigstens gab Dinitrodimethyloxamid. Die Darstellung der Oxamidderivate mit drei und vier Methylgruppen (besonders des letzteren) bot Schwierigkeiten, welche der Vf. bis jetzt noch nicht vollständig überwinden konnte, und deshalb stellte sich der Vf. die Frage, wie sich die Methylamide der starken unorganischen mehrbasischen Säuren, z. B. Schwefelsäure und Phosphorsäure gegenüber der Salpetersäure verhalten würden.

Er hat diese Frage zuerst für die Schwefelsäure gelöst, von welcher er das bis jetzt unbekannte *Symmetrische Dimethylsulfamid* darstellte. Dieses bildet sich, wenn man zu einer gut abgekühlten ätherischen Lösung von Methylamin die berechnete Menge Sulfurylchlorid zusetzt, welches zuvor in wasser- und alkoholfreiem Äther gelöst ist. Die Reaktion ist sehr lebhaft und entwickelt viel Wärme, aber sie scheint nicht vollständig zu sein; es scheidet sich salzsaures Methylamin ab. Nach mehrtägiger Ruhe bei Abschlufs von Feuchtigkeit und Luft roch die Lösung stark nach Methylamin. Trotzdem wurde destilliert, aber der Äther, welcher überging, trübte sich bald und schied neue Mengen von salzsaurem Methylamin ab. Der Rückstand wurde mit einer kleinen Menge Wasser versetzt, worin sich jener löste. Die wässerige Lösung wurde hierauf mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol, Chloroform geschüttelt. Der Äther gab das beste Resultat. Jedesmal extrahierte eine kleine Menge eines krystallisierten Körpers, welchen man durch Abdampfen oder Abdestillieren des Äthers erhält. Aufserdem enthält der Äther einen flüssigen Körper von stark reizendem Geruch aufgelöst. Dies ist wahrscheinlich das Chlorid $SO_2.NHCH_3.Cl$, welches zum Teil mit dem Äther überdestilliert und in der schwachen ätherischen Lösung neben dem Methylamin enthalten ist, ohne auf letzteres zu reagieren, selbst nicht nach mehreren Wochen. Die wässerige Lösung wird nach einigen Tagen sauer und giebt dann einen Niederschlag, wenn man Bariumsalz zusetzt, was zuvor nicht geschieht; dies rührt wahrscheinlich von einer langsamen Zersetzung des Chlorides her. Der krystallisierte Körper ist das symmetrische Dimethylsulfamid, welches durch freiwillige Verdampfung seiner ätherischen Lösung rhombische Prismen bildet. Es ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Petroleumäther, etwas löslich in Benzin und Chloroform, geruchlos, von süfsem Geschmack, Schmelzpunkt 78°. Es verbindet sich mit Säuren, denn wenn man Salzsäure zusetzt, so löst es sich darin zuerst unter Entwicklung von Wärme und erstarrt dann zu einem Krystallbrei. Wird dieser in Wasser gelöst, so bringt in dieser Lösung Chlorbarium keinen Niederschlag hervor, selbst nicht beim Sieden. Das Amid ist also durch die Salzsäure nicht zersetzt worden. Es wird schwer durch Barytwasser angegriffen, denn beim Sieden damit zeigt sich selbst nach mehreren Stunden noch kein Niederschlag. In seinem zehnfachen Gewicht Salzsäure löst es sich unter reichlicher Wärme-, aber ohne Gasentwicklung. Wird das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser gegossen, so bildet sich sofort ein weifser Niederschlag.

Symmetrisches Dinitrodimethylsulfamid. Der zuletzt erwähnte weifse Niederschlag wurde mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Er bildet harte Krystalle von starkem Glanze ohne Geruch und Geschmack, welche zwischen den Zähnen knirschen und bei 90° schmelzen. Dies ist das oben genannte Sulfamid, wie sich aus der Analyse ergab. Es löst sich in wenig Wasser und läfst sich daraus mittels Benzin extrahieren. Aus warmem Wasser krystallisiert es in feinen Nadeln; es ist sehr löslich in Benzin und Chloroform, weniger löslich in Petroleumäther und Äther,

ziemlich löslich in warmem Alkohol. Sein Dampf detoniert bei etwa 160°. Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt es unter Wärmeentwicklung Stickoxydul.

Das symmetrische Dimethylsulfamid ist also durch die Salpetersäure in derselben Weise umgewandelt worden, wie das symmetrische Dimethyloxamid, indem es in ein Dinitroderivat übergeht.

Tetramethylsulfamid wurde auf dieselbe Weise dargestellt, d. h. indem man Äther als Lösungsmittel anwendete. Auch hier ist die Ausbeute gering, wahrscheinlich infolge der Bildung des Chlorids, welches in seiner ätherischen Lösung neben dem Amin bestehen kann, ohne auf dasselbe einzuwirken. Der Vf. hat genau dieselben Beobachtungen gemacht, wie in dem vorhergehenden Falle. Die erhaltenen Körper besitzen den Schmelzpunkt und die Eigenschaften, welche BEHREND (LIEB. Ann. **222**. 120) angegeben hat. Zur Reinigung wurde es aus heifsem Wasser umkrystallisiert. Versetzt man es mit Salpetersäure, so entwickelt sich unter Zischen viel Wärme, aber kein Gas. Letzteres geschieht selbst beim Erhitzen der Lösung nicht. Gieſst man diese in kaltes Wasser, so bleibt alles gelöst. Nach Sättigung der Säure mit Natriumcarbonat tritt die Flüssigkeit an Äther reines Nitrodimethylamin ab. Die Menge des letzteren ist eine solche, dafs man annehmen mufs, dafs sich 2 Mol. davon auf 1 Mol. Tetramethylsulfamid bilden. Dieses Resultat hat etwas sehr Überraschendes, denn es war anzunehmen, dafs das Amid durch die Salpetersäure nicht angegriffen wurde, oder dafs es symmetrisches Dinitrodimethylsulfamid unter Oxydation von zwei Methylgruppen bilden würde. Man mufs deshalb annehmen, dafs die Schwefelsäure, obgleich unter den Versuchsbedingungen stärker als die Salpetersäure, durch die Einführung zweier Dimethylaminreste abgeschwächt wird, was durch die Reste des Monomethylamins nicht geschieht. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas. **3**. 417—21. Leiden.)

P. Van Romburgh, *Über die Nitramine, welche von den Dialkyltoluidinen derivieren.* Dinitroorthokresylmethylnitramin, Dinitroorthokresyläthylnitramin, Dinitroparakresylmethylnitramin, Dinitroparakresyläthylnitramin, Trinitrometakresylmethylnitramin. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **3**. 392—416.)

Olof Hammarsten, *Über den Gehalt des Caseïns an Schwefel und über die Bestimmung des Schwefels in Proteïnsubstanzen.* Die modifizierte LIEBIG'sche Methode der Schwefelbestimmung in Proteïnsubstanzen, die mit Soda und Salpeter gemischte Substanz durch Eintragen in ein schmelzendes Gemenge von Kalihydrat und Salpeter zu verbrennen, scheint weniger gut, als die anderen Verfahren zu sein, insofern, als sie regelmäfsig die niedrigsten Zahlen liefert. Dagegen ist die alte LIEBIG'sche Methode eine gute zu nennen. Dasselbe gilt von der Modifikation dieser Methode, welche Vf. ausgearbeitet hat (**83**. 541). Das Verfahren von LOEW (PFLUEG. Arch. **31**. 384) kann Vf. nicht empfehlen; die Methode von CLAESSON (**83**. 423) liefert sehr gute Resultate, diejenige von MIXTER-SAUER (**83**. 356) ist zweifelsohne eine sehr brauchbare, steht aber der vorigen in einigen Hinsichten ein wenig nach. — Bei der Prüfung der verschiedenen Methoden der Schwefelbestimmung hat Vf. zugleich die Löslichkeit des Bariumsulfats in Salzsäure ermittelt und gefunden, dafs 1000 ccm Salzsäure von 1 p. c. kaum 5 mg Bariumsulfat in Lösung halten können, was also dem Löslichkeitsverhältnis 1 : 200 000 entspricht; die Löslichkeit ist übrigens unzweifelhaft eine noch geringere.

Die über den Gehalt des Caseïns an Schwefel angestellten Versuche bezweckten hauptsächlich, die von DANILEWSKY (**83**. 541) gegen die Arbeit des Vf. (**83**. 541): „Zur Frage, ob das Caseïn ein einheitlicher Stoff sei" (**83**. 541), ausgesprochenen Bedenken zu widerlegen. 21 Schwefelbestimmungen an 4 Caseïnpräparaten gaben als Mittelwert für das Caseïn 0,758 p. c. Schwefel. Es ist dies dieselbe Zahl, welche Vf. als Mittel aus seinen früheren Bestimmungen erhalten hat, und dies dürfte wohl zeigen, dafs diese Bestimmungen richtig waren. Als Minimum unter 21 Bestimmungen ergab sich 0,726 p. c. S, als Maximum 0,798 p. c. S. Die Differenz beträgt also nur 0,072 p. c., was hier etwa 5 mg Bariumsulfat entspricht, und da es sich hier um Schwefelbestimmungen in verschiedenen Caseïnpräparaten nach verschiedenen Methoden handelt, dürfte eine bessere Übereinstimmung wohl schwerlich zu erwarten sein. Da man nun bei Schwefelbestimmungen eher etwas zu niedrige, als zu hohe Werte erhält, so ist Vf. geneigt, anzunehmen, dafs das Caseïn gegen 0,8 p. c., etwa 0,78 p. c. Schwefel enthält. In welchem Verhältnis dieser Schwefel als oxydierter und als unoxydierter in das Caseïn eingeht, darüber läfst sich Sicheres noch nicht sagen. Dafs die Menge des unoxydierten Schwefels im Caseïn nur eine geringe sein kann, dafür spricht schon die regelmäfsig nur sehr schwache Reaktion, welche das Caseïn beim Erhitzen mit Bleiacetat und Kalilauge giebt, und die Analyse von FLEITMANN (LIEBIG's Annalen **66**. 380), welcher nur 0,07 p. c. unoxydierten Schwefel fand.

Vf. legt des weiteren noch seine Stellung zu der Frage über die Bedeutung des

Schwefels in den Eiweifsstoffen dar. (Ztschr. f. physiol. Chem. **9.** 273—309 [3. Januar] 2. März.

J. E. Johansson, *Über das Verhalten des Serumalbumins zu Säuren und Neutralsalzen.* Die Resistenz des Serumalbumins gegen Säuren und Neutralsalze ist zuerst von EICHWALD (Beiträge zur Chemie der gewebebildenden Substanzen und ihrer Abkömmlinge. Hft. 1. Berlin 1873) und dann auch von HOFMEISTER beobachtet worden. Wie die Versuche des Vf.'s zeigen, geht die Umwandlung des Serumalbumins in Acidalbuminat mit wachsenden Säuremengen, wie auch mit steigender Temperatur rascher von Statten, als bei gewöhnlicher Temperatur und bei sehr verdünnten Säuren. Bei Zimmertemperatur und bei einem Gehalte von 1—2 p. c. Essigsäure, resp. 0,25 p. c. Salzsäure kann das Serumalbumin während mehr als einen Monat unverändert bleiben. Die bisher mitgeteilten Versuche beziehen sich nur auf solche Serumalbuminlösungen, welche durch anhaltende Dialyse von Salzen oder Mineralbestandteilen im allgemeinen möglichst sorgfältig befreit worden waren. — Was die kombinierte Wirkung von Säuren und Salzen (in diesem Falle wurde Magnesiumsulfat verwendet) anbetrifft, so zeigen die Versuche, dafs selbst nach zehntägiger Einwirkung von einer 1 p. c. Salzsäure auf die mit Magnesiumsulfat gesättigte Serumalbuminlösung noch keine bemerkbare Umwandlung in Acidalbuminat stattgefunden hatte. Die Angaben EICHWALD's, dafs das Salz die Umwandlung in Acidalbuminat verzögere, hält Vf. für eine richtige und begründete.

Um das Serumalbumin darzustellen, kann man auf folgende Weise verfahren: Das Blutserum wird erst bei +30° C. mit Magnesiumsulfat gesättigt und bei derselben Temperatur filtriert. Nach dem Erkalten wird von dem auskrystallisierten Salz abfiltriert, das Filtrat mit 0,5—1 p. c. Essigsäure versetzt und der Niederschlag nach einigen Stunden abfiltriert. Der Niederschlag wird ausgepreſst, in Wasser gelöst, die Lösung neutralisiert und von neuem mit Magnesiumsulfat gesättigt, wobei die bei der ersten Ausfällung in dem Serum vielleicht zurückgebliebenen Spuren von Globulin ausgefällt und entfernt werden können. Das Filtrat wird wieder mit Essigsäure gefällt, die Fällung ausgepreſst, in wenig Wasser gelöst, die Lösung neutralisiert und einer energischen Dialyse unterworfen. Wenn die Lösung dabei sehr verdünnt wird, konzentriert man sie bei etwa 40° C und dialysiert dann wieder. Aus der auf diese Weise gewonnenen Lösung kann das Serumalbumin zuletzt mit Alkohol ausgefällt und in festem Zustande erhalten werden. (Z. f. physiol. Chem. **9.** 310—18. [3. Januar] 2. März. Upsala.)

7. Analytische Chemie.

V. Wartha, *Über die alkalische Reaktion des Glases.* Der Vf. hat verschiedene Glassorten mit Wasser gekocht, die Lösung mit Zehntelsäure titriert und das Resultat auf Prozente Na_2O berechnet. Es wurde bei den verschiedenen Sorten zwischen 0,56 und 14,35 p. c. Na_2O gefunden; festes Wasserglas ergab 26,97 p. c. (Ztschr. anal. Chem. **24.** 220. Mitte April.)

Robert T. Thomson, *Über Indikatoren bei der Alkalimetrie und Acidimetrie:* Lackmus, Methylorange, Phenacetolin, Phenolphtaleïn, Rosolsäure. (Ztschr. anal. Ohem. **24.** 232—35. Mitte April.)

Emil Berglund, *Methode, um Chlor und Brom quantitativ zu scheiden.* Diese Methode beruht auf folgenden Thatsachen. 1. Eine Mischung von saurem Kaliumsulfat und Kaliumpermanganat einer Lösung von Bromid beigemischt, macht alles Brom frei, während dieselbe Mischung gar keinen Einfluſs auf Chlorid hat. 2. Freies Brom kann leicht und vollständig mit einem Luftstrom aus einer Lösung ausgetrieben werden.

Die Arbeit enthält eine Beschreibung des Apparates und genaue Angaben über die Ausführung der Methode. (Zeitschr. anal. Chem. **24.** 184—95. Mitte April [6. Dez. 1884]. Gothenburg.)

Emil Berglund, *Vortmann's Methode, Chlor direkt neben Brom zu bestimmen.* (Ztschr. anal. Chem. **24.** 196—199. Mitte April [5. Dez. 1884]. Gothenburg.

E. Bosshard, *Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.* Der Vf. hat auf Veranlassung von E. SCHULZE in dem agrikulturchemischen Laboratorium in Zürich nach der KJELDAHL'schen Methode in folgenden organischen Verbindungen den Stickstoff bestimmt: Asparagin, Asparaginsäure, Leucin, Glutaminsäure, Tyrosin, Amidovaleriansäure und Allantoïn, und gutstimmende Resultate erhalten. Er macht indes auf einen Umstand aufmerksam, welcher leicht zu Fehlern Veranlassung geben kann. KJELDAHL empfiehlt, um das Stoſsen bei der Destillation der ammoniakhaltigen Lösung zu vermeiden, einen Zusatz von Zinkspänen. Dabei hat man zu beachten, dafs die verwendete Natronlauge frei von Salpeter sein muſs, weil sonst durch Reduktion des letzteren Ammoniak gebildet wird; ferner wende man nur einen geringen Überschuſs von Natronlauge und möglichst wenig

Zink an, da sonst leicht etwas Natron in die Vorlage übergehen kann. Bei Destillation von reiner Natronlauge mit Zink erhielt Vf. ein stark alkalisches Destillat. Der sich zu massenhaft entwickelnde Wasserstoff veranlafste die Bildung eines feinen Flüssigkeitsstaubes, der selbst durch eine mit Glasperlen gefüllte Kugel nicht vollständig zurückgehalten wurde. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man eine farblose Flamme über das geöffnete Gefäfs hält; der natronhaltige Staub färbt die Flamme intensiv gelb. Bei geringer Gasentwicklung dagegen, wie sie zur Vermeidung des Stofsens genügt, beobachtet man dieses nicht. (Ztschr. anal. Chem. **24**. 199—201. Mitte April [Dez. 1884]. Zürich, Polytechnikum.)

A. Petermann, *Bemerkung zu Herrn Mohr's Arbeit über die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure.* (Ztschr. anal. Chem. **24**. 175—78. Mitte April.)

C. Glaser, *Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn Karl Mohr über die quantitative Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure und der Phosphorsäure im Dicalciumphosphat.* (Ztschr. anal. Chem. **24**. 180. Mitte April [30. Dez. 1884]. Baltimore.)

C. Glaser, *Über die Bestimmung der Phosphorsäure.* Das Prinzip der Methode beruht auf der Thatsache, dafs Phosphorsäure in Gegenwart von Kalksalzen etc. unter Anwendung von Ammoncitrat durch Magnesiamixtur direkt gefällt wird, vorausgesetzt, dafs genug Schwefelsäure vorhanden ist, um alle Kalksalze in Sulfate überzuführen, und nicht mehr Ammoncitrat zur Anwendung kommt, als nötig ist, um die Kalksalze in alkalischer Lösung zu halten.

Zur Ausführung der Methode sind folgende Reagenzien nötig: 1. Magnesiamixtur. 140 g Magnesiumsulfat, 150 g Ammoniumsulfat und 30 g Chlorammonium werden in 350 ccm Ammoniak (16 p. c.) und 1650 ccm Wasser gelöst und nach mehrtägigem Stehen filtriert. 2. Citronensäurelösung (50 p. c.). 3. Ammoniakwaschflüssigkeit. 250 ccm 16 proz. Ammoniak werden auf 1 l verdünnt. 4. Verdünnte Schwefelsäure. 100 ccm Schwefelsäure von 66° werden auf 1 l verdünnt.

Die Phosphorsäureflüssigkeit wird in ein Becherglas gebracht und mit Ammon versetzt, bis eben eine Trübung entsteht. Nun setzt man, am besten mittels eines Tropfröhrchens, vorsichtig so viel Citronensäure zu, als nötig ist, um die Flüssigkeit wieder zu klären. Reagiert dieselbe alsdann alkalisch, so ist sie fertig zur Fällung. Sollte sie aber noch sauer oder neutral sein, so setzt man abwechselnd etwas Ammon oder Citronensäure zu, bis der Punkt erreicht ist, d. h. bis nach Zusatz des letzten Tropfens Citronensäure die völlig klare Flüssigkeit noch deutlich alkalisch reagiert. Der Punkt ist bei einiger Übung unter Zusatz von 3, höchstens 4 cc Citronensäure zu erreichen. Man kühlt nun ab und fügt alsdann tropfenweise unter stetigem Umrühren die Magnesiamixtur und alsdann Ammon in starkem Überschufs zu. Nach 6—8, besser aber 12stündigem Stehen wird filtriert, mit verdünntem Ammon ausgewaschen, der Niederschlag alsdann auf dem Filter in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Phosphorsäure im Filtrat mit Ammon unter Zusatz von etwas Magnesiamixtur wieder ausgefällt. Sobald sich der schön krystallinische Niederschlag klar abgesetzt hat (gewöhnlich nach einer Stunde), wird über Asbest in einem Platintiegel mit siebartigem Boden mittels der Luftpumpe filtriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Beim Glühen ist das durch die Masse fortschreitende Erglühen, was ja auch ein Zeichen der Reinheit ist, besonders schön bemerkbar, sowie auch bei richtigem Arbeiten der Niederschlag nach dem Glühen stets blütenweifs erscheint und sich (nach häufigen Prüfungen im hiesigen Laboratorium) als vollkommen rein erweist. (Ztschr. anal. Chem. **24**. 178—80. Mitte April [30. Dez. 1884]. Baltimore.)

C. Glaser, *Über die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure nach der Oxalatmethode im Vergleich zu der in den Vereinigten Staaten als maſsgebend anerkannten Modifikation der Citratmethode.* In den Ver. St. wird die zurückgegangene Phosphorsäure durch halbstündige Digestion mit 100 ccm Ammoncitratlösung von 1,09 spez. Gew. bei konstanter Temperatur von 65° C. bestimmt. Das etwas Umständliche dieses Verfahrens liefs es als wünschenswert erscheinen, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen sich durch Anwendung von Ammoniumoxalat wenigstens für Fabrikszwecke befriedigend genaue Resultate erzielen lassen. Die Erfahrung mehrerer Jahre führte den Vf. zu folgender Methode.

Nach dem Ausziehen der löslichen Phosphorsäure unter Beobachtung der üblichen Vorsichtsmafsregeln wird das Filter samt Rückstand in ein bedecktes Becherglas gebracht und alsdann mit 100 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat zehn Minuten lang gekocht, filtriert und mit heifsem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat kann unter Zusatz von Salpetersäure gekocht und die Phosphorsäure alsdann weiter bestimmt werden, falls die indirekte Bestimmung nicht vorgezogen wird.

Besonders bei aufgeschlossenen Phosphaten mit geringem Eisengehalt liefert diese

Methode gute Resultate. Dagegen ist bei natürlichen Guanosorten und Eisenphosphaten eine weitere Modifikation notwendig. (Ztschr. anal. Chem. **24**. 181. Mitte April [30. Dez. 1884]. Baltimore.)

J. B. Mackintosh, *Bestimmung des Graphits in Mineralien.* In manchen Fällen ist die genaue Bestimmung des Graphits in einem Gestein eine mühsame Sache. Die Verbrennung des Graphits und Bestimmung der Kohlensäure ist nicht immer anwendbar, sobald organische Substanzen in dem Gestein enthalten sind. Übrigens wirkt auch in vielen Fällen ein Gehalt an Carbonaten und Pyriten störend. Der Vf. empfiehlt die Behandlung des fein gepulverten Erzes mit schmelzendem Kali, wobei man die Erhitzung nicht über den Schmelzpunkt des letzteren treiben darf. Der Graphit wird hierbei nicht angegriffen und findet sich nach dem Auflösen der Schmelze in Wasser als ein feines Pulver neben einem flockigen Niederschlag von Kalk, Magnesia, Eisenhydrat etc., während alle organische Substanz zerstört worden ist. Die Sulfide von Eisen etc. haben ihren Schwefel an das Kali abgegeben, so dafs in der That alle Bestandteile mit Ausnahme des Graphits verändert waren. Die Lösung wurde dann filtriert, der Niederschlag mehrmals ausgewaschen, mit Salzsäure und dann mit Ammoniak behandelt (letzteres, um Silber, welches aus dem Schmelztiegel etwa aufgenommen war, zu beseitigen) und der hiernach im reinen Zustand vorhandene Graphit gewogen. (Chem. N. **51**. 147—48. 27. März.)

D. Axenfeld, *Über eine neue Eiweifsreaktion.* Fügt man der Lösung eines Eiweifskörpers einige Tropfen einer verdünnten Goldchloridlösung von 1 p. m. hinzu und erwärmt, so entwickeln sich Gasblasen an den Wänden des Probierrohres; die Lösung wird rosarot, bei weiterem Zusatz von Goldchlorid purpurrot, dann bläulich, dann tiefblau, und nach weiterem Zusatze setzt sich ein blauer, flockiger Niederschlag ab, die darüber stehende Flüssigkeit wird wasserhell.

Um die Grenzen der Empfindlichkeit dieser Probe zu bestimmen, benutzte Vf. Ochsenblutserum, dessen Eiweifsgehalt ja bekannt ist. 1 g einer Serumlösung von 1 p. m. Gehalt an Eiweifs, mit einem Tropfen konzentrierter Ameisensäure angesäuert, verfärbt sich rosarot nach Zusatz eines Tropfens Goldchloridlösung von 1 p. m., wird deutlich rot nach dem zweiten Tropfen, aber schon nach dem dritten Tropfen blau. Ist die Eiweifslösung konzentrierter, so setze man mehr Ameisensäure hinzu, vier bis fünf Tropfen genügen für 50 ccm, die Lösung behält die purpurrote Färbung auch bei reichlichem Zusatz von $AuCl_3$. An Empfindlichkeit wird also die Probe von keiner anderen übertroffen.

Alle dem Vf. zugänglichen Eiweifskörper gaben die beschriebene Reaktion im Gegensatze zu anderen organischen Substanzen; so giebt Traubenzucker mit $AuCl_3$ eine violette Lösung, Stärke einen violetten Satz, Glykogen eine dichroitische Lösung blau und rötlich, Leucin und Tyrosin hübsch blau; Kreatin violett, Harnsäure tief violett, Harnstoff violett. Reine Gelatine giebt eine dichroitische braune und rötliche Lösung; weniger reine Präparate, vermutlich durch den Eiweifsgehalt, werden bei starker Konzentration (1 : 100) purpurrot. Verdünnt man aber weiter, so sieht man diese Farbe schon bei 1 : 1000 verblassen und bei 1 : 10 000 bis auf die letzte Spur verschwinden, während reines Eiweifs bis zur Verdünnung 1 : 1 000 000 noch erkennbar ist. Noch ein anderer Körper giebt mit dem genannten Reagens eine schön purpurrote Farbe, eine Gummilösung nämlich. Das Rot wird aber, zum Unterschied von reinem Eiweifs, prachtvoll orangegelb durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge.

Die Ameisensäure ist zum Anstellen der Reaktion unbedingt notwendig und kann durch keine andere Säure ersetzt werden, nur Essigsäure giebt nach längerem Stehen und Abkühlen eine schwach rote Färbung. Zusatz von Fremdkörpern zur Eiweifslösung (Chlornatrium, Harnstoff, Harnsäure, Traubenzucker) hindert die Reaktion nicht bei nicht zu grofsen Mengen, nur mufs man mehr ansäuern und mehr Goldchlorid hinzusetzen. Ebenso verhält sich eiweifshaltiger Harn.

Eine purpurrote Lösung des mit Goldchlorid behandelten Eiweifs sieht dem CASSIUS'schen Purpur ähnlich, über dessen Konstition so verschiedene Meinungen herrschen. Dafs im vorliegenden Falle kein metallisches Gold vorhanden ist, läfst sich beweisen, indem man die purpurrote Lösung mit metallischem Quecksilber behandelt: sie wird dadurch nicht entfärbt. Die violetten Lösungen anderer organischer Körper werden durch ein solches Verfahren entfärbt; aufserdem entfärben sich diese von selbst, wenn sie längere Zeit ruhig dastehen und bilden einen violetten Satz, während die purpurrote Lösung des Eiweifses tagelang unverändert bleibt.

Zur quantitativen Bestimmung des Eiweifses, dem Platinchlorid analog, eignet sich das $AuCl_3$ nicht, da die Konzentration der Eiweifslösung von Einfluſs ist, insofern dieselbe Quantität Eiweifs zur Fällung nicht immer dieselbe Quantität Goldchlorid bedarf; bei stärkerer Konzentration braucht man weniger $AuCl_3$. (Med. C.-Bl. **23**. 209—211. Ende März.)

Vitali und **Tornani**, *Nachweis von Chloralhydrat.* Dieser Nachweis kann in forensischen Fällen von grofser Bedeutung sein. Die von den Vff. ersonnene Methode zeichnet sich auch noch sehr vorteilhaft dadurch aus, dafs man dabei Chloral neben Chloroform, und umgekehrt, nachzuweisen im Stande ist. Die betreffenden Substanzen, Eingeweideteile oder Blut u. dergl., werden mit Wasser, wenn nötig, gemischt, das Gemenge mit Weinsäure stark sauer gemacht und nun unter Beobachtung bester Eiskühlung der Vorlage aus einer Retorte im Wasserbade bei 100° der Destillation unterworfen, welche durch einen ununterbrochenen schwachen Kohlensäurestrom unterstützt und bis zur Trockenheit des Retorteninhaltes fortgesetzt wird. Die Erfahrung hat gezeigt, dafs hierbei nicht nur etwa vorhandenes Chloroform, sondern auch sämtliches Chloral übergeht. Das Destillat wird nun wieder mit Weinsäure sauer gemacht und durch dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur ein langsamer Wasserstoffstrom in einem besonders konstruierten Apparate geleitet. Der Gasstrom führt alles Chloroform, aber nur sehr geringe Spuren von Chloralhydrat mit sich fort, mufs aber letzteres auf seinem Wege an eingeschaltete konzentrierte Schwefelsäure abgeben. Der dann nur noch Chloroform, wenn solches überhaupt vorhanden, enthaltende Wasserstoff wird beim Ausströmen aus einer feinen Platinspitze entzündet und ein Messingdrahtgewebe in die Flamme gebracht, wobei durch sich bildendes und flüchtiges Chlorkupfer jene eine sehr schöne blaugrüne Färbung annimmt und so lange behält, als der Gasstrom noch Chloroformdämpfe mit sich führt. Die Verbrennungsgase aber werden durch einen Aspirator in verdünnte Ammoniaklösung geleitet, worin sie eine azurblaue Färbung hervorrufen. Wird diese Lösung später mit Salpetersäure übersättigt, so läfst sich durch Sibernitrat das Chlor fällen und hieraus das Chloroform quantitativ bestimmen.

Hat man nun aber kein Chloroform nachweisen können oder dessen ganze Menge eliminiert, so wird jenes erste Destillat mit Kalilösung im Überschufs versetzt und mit der Durchleitung des Wasserstoffes und der ganzen soeben beschriebenen Prozedur aufs neue begonnen. Alles jetzt etwa auftretende, nachgewiesene und bestimmte Chloroform kann nur Zersetzungsprodukt vorhanden gewesenen Chloralhydrates durch das Kali sein und wird dem entsprechend gerechnet werden müssen.

Noch ist hinzuzufügen, dafs zum qualitativen Nachweis von Chloroform in dem Wasserstoffstrome auch die intensive Violettfärbung benutzt werden kann, welche ein inniges Gemenge von Kalihydrat mit Thymol unter seiner Einwirkung annimmt. (L'Orosi **7**. 377; Arch. Pharm. [3.] **23**. 234—35.)

Lalieu, *Prüfung eines Morphinsalzes auf Beimengungen.* Dies geschieht am besten durch Abscheidung und Wägung der Basis in der für die Opiumuntersuchungen üblichen Weise. Man löst 1 g des Salzes in einer Mischung von 40 ccm 85prozentigen Weingeistes mit 20 ccm Wasser, fügt 20 ccm einer verdünnten Ammoniakflüssigkeit hinzu, welche man sich durch Verdünnen von 17 g eines Liquor von 0,92 spez. Gew. auf 1 l bereitet hat, und läfst nach kräftigem Umschütteln zwei bis drei Tage in einem verschlossenen Glase stehen. Die alsdann abgeschiedenen Krystalle werden auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei 70—80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. War Morphiumhydrochlorat in Untersuchung genommen worden, so müssen 0,806 g reine Basis gewonnen werden, wenn das Salz rein und von richtigem Wassergehalte war. (Journ. de Pharm. D'Anvers **40**. 417; Arch. Pharm. [3.] **23**. 234.)

C. Mann, *Zur Erkennung der Citronensäure.* Wird Citronensäure mit Glycerin in passenden Gewichtsmengen geschmolzen und zur Trockne verdampft, so bleibt, wenn die Temperatur möglichst niedrig gehalten wurde, eine sehr poröse, schwach gelb gefärbte Masse zurück, welche nach dem Erkalten fest und spröde erscheint, noch warm mit Wasser übergossen, aber hydratisch und transparent wird und das Ansehen von aufgequollener Gelatine erhält. Wasser, Alkohol und Äther nehmen die so dargestellte Substanz nur wenig auf, dagegen wirken insbesondere konzentrierte Schwefelsäure, sowie ätzende Alkalien in der Wärme sehr lösend ein.

Wird diese Glycerinverbindung durch wässeriges Ammoniak kochend in Lösung gebracht und diese der freien Verdunstung überlassen, so nimmt die verdickte Flüssigkeit nach einigen Tagen durch den oxydierenden Einfluſs der Luft eine schwach grüne Farbe an. Wird aber die ursprüngliche Lösung durch weiteres Eindampfen vom Ammoniaküberschusse möglichst befreit, mit Wasser etwas verdünnt und mit Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt, so tritt die Färbung sogleich und sehr intensiv auf. Durch Zusatz von roter rauchender Salpetersäure wird, bei erreichter Neutralität, die grüne Farbe ebenfalls erzeugt, welche aber bei günstig getroffener Säuremenge durch Erwärmen in ein dunkles Blau übergeht. Diese Farben lassen sich bei starker Verdünnung der Lösung mehrere Tage unverändert erhalten.

Durch längeres Kochen wird die Lösung braun, und der geringste Säureüberschufs

verursacht vollständige Entfärbung. Für die Vornahme dieser Reaktion genügt es, wenn 1 g krystallisierte Citronensäure und 0,6 bis höchstens 0,8 g dickes Glycerin auf einer kleinen Porzellanschale über schwacher Flamme vorsichtig eingeschmolzen wird, bis die Masse nicht mehr flüssig und unter starker Entwicklung von Dämpfen eben fest und blasig geworden ist. Es werden dann in der durch Eindampfen nur schwach ammoniakalisch hergestellten und zu erwärmenden Flüssigkeit schon ein bis drei Tropfen einer fünffach verdünnten roten rauchenden Salpetersäure oder eines gewöhnlichen acht- bis zehnprozentigen Wasserstoffsuperoxydwassers (mit Salzsäurebasis) genügen, um die Farben hervorzurufen.

Mit Weinsäure oder Äpfelsäure gelang es nicht, eine ähnliche Farbenreaktion auf obige Art zu erhalten. (Ztschr. anal. Chem. **24**. 201—202. Mitte April.)

Teixeira-Mendes, *Nachweisung und Bestimmung der Ameisen-, Essig- und Buttersäure in der Melasse.* (Bull. Ass. Chim. **2**. No. 12; Ztschr. d. Ver. f. Rüben-Zucker-Ind. **22**. 250—57.)

Joh. Frenzel und **Th. Weyl**, *Über die Bestimmung des Kuhcaseïns durch Fällung mit Schwefelsäure.* In einem Becherglase von 150 ccm Inhalt befinden sich 60 ccm destilliertes Wasser. Zu diesem läfst man 20 ccm einer gut umgeschüttelten Milch, die mit der Pipette abgemessen sind, fliefsen. Man rührt um und läfst unter fortwährendem Umrühren zur verdünnten Milch aus einer Bürette 30 ccm Schwefelsäure von 1 p. c. fliefsen. Der Rührstab wird abgespritzt und das Glas bedeckt für einige Stunden in einen kalten Raum gestellt. Die über dem Niederschlage stehende Lösung wird, ohne diesen aufzurühren, durch ein aschefreies, gewogenes Filter gegossen. Zuletzt bringt man den Niederschlag auf dasselbe und wäscht zweimal mit Wasser nach. Nachdem das Filter abgetropft ist, wird zweimal mit Alkohol ausgewaschen, zunächst mit 90prozentigem, dann mit absolutem, zuletzt mischt man mit Äther, bei abgesahnter Milch zehn, bei voller Milch fünfzehnmal. Das bei 110° getrocknete Filter wird gewogen und resp. unter Zusatz von Eisenoxyd verascht. Die mitgeteilten Analysen berechtigen zu folgenden Schlüssen:

1. Ohne die Genauigkeit der Caseïnbestimmung wesentlich zu beeinträchtigen, genügt es, die Milch auf das Vierfache zu verdünnen.
2. Die Anwendung der Kohlensäure ist entbehrlich.
3. Die Methode ist schneller als die bisher geübte (Hoppe-Seyler'sche) ausführbar, weil sie eine Operation weniger erfordert (Einleiten von Kohlensäure), und weil die zu filtrierende Flüssigkeitsmenge bedeutend geringer ist. (Ztschr. f. physiol. Chem. **9**. 246—52; Rep. anal. Chem. **7**. 117.)

Herbert C. Foote, *Apparat zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers.* Wer zahlreiche Kupferbestimmungen auszuführen hat, kennt die Schwierigkeit, welche durch die genaue Regulierung der Stromstärke erwächst. Der Vf. empfiehlt folgenden Apparat als geeignet (s. nächste Seite).

Die Platinschalen, welche die Kupferlösung aufzunehmen haben, werden auf der Oberfläche eines Brettes arrangiert, dessen Durchschnitt in Fig. 2 gezeichnet ist. Der Strom kommt von einer Batterie, welche in einem anderen Raume aufgestellt sein kann, und wird durch isolierte Drähte in das Laboratorium hineingeleitet. Er kann, bevor er in die Kupferlösung tritt, durch verschiedene Widerstandsrollen geleitet werden, welche sich auf der unteren Seite des Brettes befinden. Diese untere Seite ist in Fig. 1 gezeichnet. Die Widerstandsrollen sind in das Holz des Brettes eingesenkt, und ebenso sind auch die Drähte auf diese Seite geführt. Der Strom tritt bei *a* ein und geht nach *c*. Von hier aus kann er je nach Bedarf nach *d*, *e* oder *f*, also entweder direkt nach *g* oder zuerst durch *m* oder *n* geleitet werden. Die Verbindung geschieht durch einfache Drehung eines zu diesem Zweck angebrachten drehbaren Kontaktes. Von *g* können dem Strom wieder verschiedene Wege gegeben werden. Verbindet man den mit *g* verbundenen drehbaren Kontakt mit *h*, so geht der Strom direkt nach *r*, verbindet man ihn mit *i*, so passiert er zuerst die Widerstandsrolle *o*, wird er mit *k* verbunden, so geht er durch *p* und *o* und endlich, wenn die Verbindung mit *l* hergestellt wird, so mufs er alle drei Widerstandsrollen *q*, *p* und *o* passieren. Die Rollen bestehen aus dünnem Eisendraht, welcher folgende Längen hat: *m* 1,5 m, *n* und *o* jede 3 m, *p* und *q* jede $4^1/_2$ m. Wenn nötig, können noch andere Rollen eingeschaltet werden, doch läfst sich mit der obigen Einrichtung der Widerstand zwischen $1^1/_2$ m und 15 m Eisendraht variieren durch einfache Drehung der Kontakte bei *c* und *g*.

Die in der Fig. 1 abgebildete Einrichtung ist für drei Platinschalen berechnet. Wenn der Batteriestrom im Lauf der Zeit schwächer wird, oder wenn ein oder mehrere Schalen herausgenommen oder eingesetzt werden, so läfst sich die Stromstärke in sehr leichter Weise durch Drehung der Kontakte regulieren. Für den letzteren Fall ist noch eine Einrichtung getroffen, welche die Stromstärke in automatischer Weise konstant erhält.

Der Knopf r, welcher durch einen Kontakthebel mit s, t oder u verbunden werden kann, dient je nach Bedarf für eine, zwei oder drei Schalen zugleich. Ist blofs eine in Gebrauch, so wird die Verbindung zwischen r und s hergestellt, und der Strom geht dann durch das cylindrische Kupferstück v'' (s. a. Fig. 2 v.) zu der Platinschale und schliefslich durch x'' nach b.

Sollen zwei Schalen in Gang gesetzt werden, so wird r mit t verbunden, und der Strom geht dann durch v' zu x', von hier zu v'' und über x'' nach b. Wenn endlich alle drei Schalen Gebrauch sind, so verbindet man r mit u.

Die automatische Regulierung der Stromstärke beim Einsetzen und Herausnehmen einer oder mehrerer Schalen ist in Fig. 2 dargestellt. Ein Rolle von feinem Eisendraht w, deren Widerstand gleich der der Kupferlösung in einer Schale ist, befindet sich auf der unteren Seite des Brettes nahe bei der Platinschale. Diese steht in einem hohlen Stück Platinblech 3, 4, welches in der Mitte ein Loch hat. Dieses setzt sich durch das Brett fort und ist hier durch einen Kupfercylinder v gefüttert, welcher mit dem Platinblech

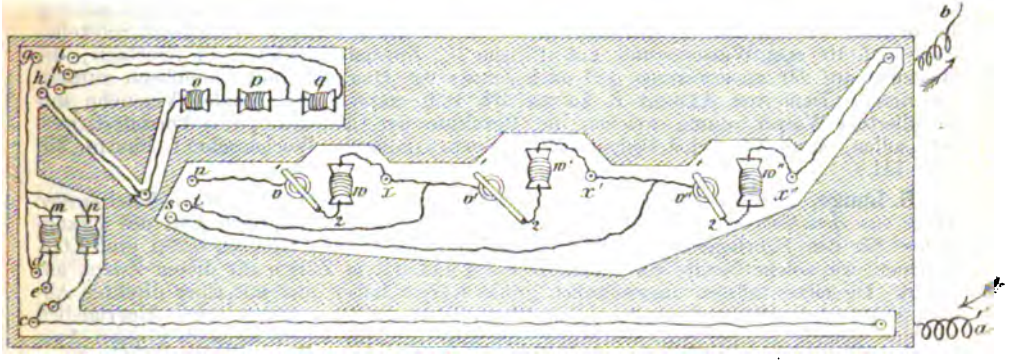


Fig. 1.

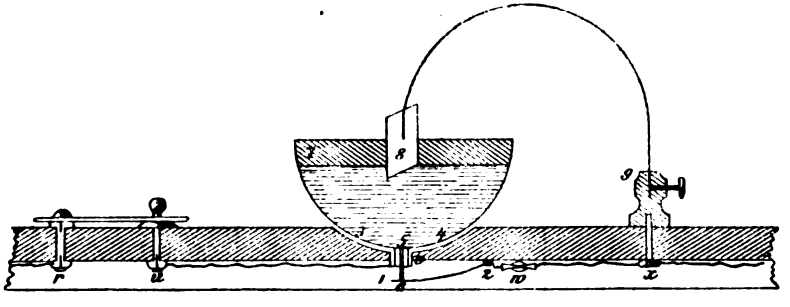


Fig. 2.

3, 4 durch Lötung verbunden ist. Innerhalb dieser cylindrischen Kupferröhre bewegt sich ein Holzstück 5, 6 und wird durch eine Feder nach oben gedrückt. Diese Feder ist mit der Widerstandsrolle w und letztere mit der Schraube x verbunden. Steht die Platinschale an ihrem Ort, so drückt sie das Holz 5, 6 nieder und setzt die Feder 1, 2 aufser Kontakt mit der Kupferröhre v. Der Strom geht dann von u durch die Kupferröhre in die Platinschale, dann durch die Kupferlösung durch die Feder 8, 9 zu x. Wird die Platinschale dagegen herausgenommen, so drückt die Feder 1, 2 das Holzstück 5, 6 in die Höhe und setzt sich in leitende Verbindung mit der Kupferröhre v. Der Strom geht dann von u durch v und 1, 2 nach w und von hier aus nach x. Da der Widerstand von w ebenso grofs ist, wie der der Kupferlösung, so wird durch Herausnahme einer Schale oder durch Hereinsetzen einer solchen keinerlei Änderung in der Stromstärke bewirkt.

Wenn zwei Schalen in Gebrauch sind, aber erst die Lösung zu einer fertig ist, so wird r durch den Kontakthebel mit t verbunden und die fertige Schale in v' gesetzt.

Der Strom geht dann von t zu v', durch die Feder 1, 2 zu der Widerstandsrolle w' und dann durch x' zu v'' und zur Kupferlösung in der Platinschale. Endlich von dieser direkt zu x'' und d. Sobald die Lösung der zweiten Schale fertig ist, setzt man diese an ihren Ort v', und die Zersetzung nimmt in gleicher Weise ihren Fortgang. Bei drei Schalen wird in entsprechender Weise verfahren.

Um die Stärke des Stromes zu beurteilen, kann man ein Voltameter oder ein Galvanometer einschalten, doch hat der Vf. gefunden, dafs man bei einiger Erfahrung die geeignete Stromstärke sehr gut nach der Intensität, mit der sich die kleinen Wasserstoffblasen von der Platinschale aus entwickeln, abmessen kann. (Amer. Chem. Journ. **6**. 333—36.)

O. Kaspar, *Zur Bestimmung der organischen Substanzen im Trinkwasser.* Versuche, welche Vf. darüber angestellt hat, welche Zeitdauer und welche Temperatur bei der Bestimmung der Oxydierbarkeit eines Wassers mittels Chamäleon in saurer Lösung einzuhalten sind, um die übereinstimmendsten Resultate zu liefern, haben ergeben, dafs zur Erreichung dieses Zweckes ein Erhitzen bis auf 50 — 70° und ein fünf Minuten langes Kochen erforderlich sind. Aus diesem Grunde ist es zu empfehlen, bei der Bestimmung der organischen Substanzen das Wasser mit 10 ccm Schwefelsäure (30 ccm konz. Schwefelsäure auf 100 ccm Wasser) und mit 10 ccm $^1/_{10}$ Normal-Chamäleon zu versetzen, die Mischung auf 50° zu erwärmen und nach Zusatz von Oxalsäure mit Chamäleon zurückzutitrieren. Dem von ALBERT R. LEEDS (**84**. 189) empfohlenen blinden Versuche mit destilliertem Wasser, durch welchen die Resultate der Chamäleonprobe korrigiert werden sollen, kann Vf. keine Bedeutung zumessen. (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. **23**. 109—111.)

G. Lunge, *Über die Bestimmung von Orthotoluidin und Paratoluidin nebeneinander durch das spezifische Gewicht.* Bei diesen Bestimmungen kann man sich statt des Pyknometers für den Fabrikgebrauch feiner Aräometer zwischen den Grenzen 0,990 und 1,005 bedienen, wie solche bereits der Mechaniker J. CRAEMER in Zürich für diesen Zweck anfertigt. Dieselben müssen ungewöhnlich grofse Körper haben und mit einer direkten Ablesung auf ± 0,0001 und mit in $^1/_5$° geteiltem Thermometer versehen sein. Unerläfslich ist eine genaue Temperaturbeobachtung, da das Toluidin einen ziemlich grofsen Ausdehnungskoeffizienten hat. Zwischen 10 und 20° kann die Ausdehnung für jeden Temperaturgrad auf ±0,0007 angenommen werden; ein Fehler in der Temperaturablesung im

Tabelle über den Gehalt eines Gemisches von Ortho- und Paratoluidin nach dem spezifischen Gewichte.

a. Bei 15° C., bezogen auf Wasser von 15° C.

Spez. Gew.	Orthotoluidin p. c.	Spec. Gew.	Orthotoluidin p. c.	Spez. Gew.	Orthotoluidin p. c.
1,0037	100	1,0016	82,5	0,9994	65,0
1,0036	99	1,0015	82	0,9993	64
1,0035	98	1,0014	81	0,9992	63
1,0034	97	1,0013	80	0,9991	62
1,0033	96	1,0012	79,5	0,9990	61,5
1,0032	95	1,0011	78,5	0,9989	61
1,0031	94	1,0010	77,5	0,9988	60
1,0030	93,5	1,0009	77	0,9987	59
1,0029	92,5	1,0008	76	0,9986	58,5
1,0028	91,5	1,0007	75	0,9985	58
1,0027	91	1,0006	74	0,9984	57,5
1,0026	90	1,0005	73	0,9983	56,5
1,0025	89,5	1,0004	72,5	0,9982	56
1,0024	88,5	1,0003	72	0,9981	55
1,0023	88	1,0002	71	0,9980	54,5
1,0022	87	1,0001	70	0,9979	54
1,0021	86,5	1,0000	69	0,9978	53
1,0020	86	1,9999	68,5	0,9977	52,5
1,0019	85	1,9998	68	0,9976	51,5
1,0018	84,5	1,9997	67	0,9975	51
1,0017	83,5	1,9996	66,5	0,9974	50
		1,9995	65,5		

b. Bei 20° C., bezogen auf Wasser von 15° C.

Spez. Gew.	Orthotoluidin p. c.	Spez. Gew.	Orthotoluidin p. c.	Spez. Gew.	Orthotoluidin p. c.
0,9939	50	0,9934	46,5	0,9929	43
0,9938	49,5	0,9933	46	0,9928	42
0,9937	48,5	0,9932	45	0,9927	41
0,9936	48	0,9931	44,5	0,9926	40
0,9935	47,5	0,9930	44		

Betrage von 1° C. würde schon einen Fehler von 7 p. c. ausmachen. Man wird daher selbst bei sorgfältiger Beobachtung auf keine gröfsere Annäherung als 2 p. c. rechnen, können, was aber für die meisten praktischen Zwecke ausreichen wird.

Um die oben mitgeteilte Tabelle gebrauchen zu können, wird man sicher sein müssen, dafs das zu untersuchende Gemisch weder Wasser, noch Xylidin oder Anilin enthält. Ersteres ist leicht durch Behandlung mit trocknem Ätzkali und darauf folgende Destillation zu erreichen, und die letztere zeigt zugleich, ob der zweiten Bedingung genügt ist, ob nämlich die Basis den konstanten Siedepunkt hat, der bekanntlich für alle Toluidine so gut wie identisch ist. Metatoluidin kommt nach den bisherigen Untersuchungen in dem aus Toluol durch Titrieren und Reduzieren enthaltenen Gemenge nur in geringen Mengen vor und kann wohl für den vorliegenden Zweck vernachlässigt werden. Wenn die Beobachtungstemperatur nicht genau 15° C. ist, so mufs man für je ± 1° C. das beobachtete spezifische Gewicht, wenn dieses über 1,0008 beträgt, um ± 0,0008, wenn es unter 1,0008 beträgt, um ± 0,0007° korrigieren. Die Tabelle ist nicht, wie sonst üblich, auf Wasser von 4°, sondern auf Wasser von 15° bezogen, weil dies sowohl für die Beobachtungen mit dem Pyknometer, als auch für die Herstellung der Aräometer eine Vereinfachung ergiebt. (Chem. Ind. **8**. 74—75.)

J. Uffelmann, *Über die Methoden des Nachweises freier Säuren im Mageninhalt.* Für den Nachweis freier *Milchsäure* empfiehlt Vf. wiederholt eine frischbereitete Mischung von 10 ccm vierprozentiger Carbolsäurelösung, 20 ccm destilliertem Wasser und einem Tropfen des offizinellen Liquor ferri sesquichlor. Die amethystblaue Lösung wird durch Zusatz von $^1/_2$—$^1/_3$ Volum einer verdünnten Milchsäure, bis zu 1 p. m. der Verdünnung, gelb. Salzsäure stört die Reaktion etwas, starker Gehalt an Eiweifs oder Phosphaten mehr; in diesem Falle thut man gut, die filtrierte Magenflüssigkeit vorher mit Äther zu schütteln, der die Milchsäure leicht aufnimmt und die Reaktion mit dem beim Verdunsten des Äthers bleibenden Rückstand anzustellen. Ebenso sicher, unter Umständen noch sicherer, ist eine Mischung von einem Tropfen Liquor ferri sesquichlor. auf 50 ccm destilliertes Wasser; die an sich fast farblose Flüssigkeit wird durch Milchsäure gelb. Die Reaktion wird durch Pepton nicht, durch Eiweifskörper und Salze nur wenig gestört. Für den Nachweis der *Salzsäure* findet Vf. von den verschiedenen empfohlenen Anilinfarbstoffen nur das Methylviolett allenfalls brauchbar, empfiehlt jedoch weit mehr verschiedene Pflanzenfarbstoffe, ganz besonders mit dem Farbstoff der Heidelbeeren getränktes Fliefspapier. Zur Herstellung desselben zerquetscht man frische oder bei mäfsiger Wärme langsam getrocknete Heidelbeeren mit etwas Wasser, schüttelt mit Amylalkohol durch, welcher den Farbstoff aufnimmt, und tränkt Fliefspapier durch Eintauchen in den Amylalkoholauszug. Nach dem Trocknen erscheint das Papier mehr oder weniger graublau und wird beim Eintauchen in verdünnte Salzsäure rosarot. Die Farbe persistiert, auch wenn man das Papier alsdann mit Äther übergiefst und darin liegen läfst. Die Reaktion ist sehr deutlich bei 1 p. m. Salzsäure, hinreichend deutlich noch bei 0,24 p. m., selbst bei Gegenwart von Pepton, Eiweifs und Salzen. Milchsäure wirkt erst bei einem Gehalt von 4—5,5 p. m., und die Rosafärbung des Papiers verschwindet aufserdem wieder beim Einlegen des Papiers in Äther. Weiterhin bespricht Vf. noch den Nachweis der *Essigsäure* und *Buttersäure* und giebt eine genaue Anleitung, wie man in der Anwendung der Methoden am besten vorgeht. (Ztschr. f. klin. Medizin **8**. 392; Med. C.-Bl. **28**. 230.)

Y. Shimoyama, *Über die quantitative Bestimmung der Chinaalkaloide.* III. Tl. Bestimmung des in Chinaalkaloidmischungen enthaltenen Chinins als Oxalat. A. Methode, nach welcher man einen Chiningehalt von über 20 p. c. in den reinen Chinaalkaloidmischungen bestimmen kann. B. Methode, nach welcher man das Chinin in den durch die Extraktion gewonnenen Chinaalkaloidmischungen quantitativ bestimmen kann. (Arch. Pharm. [3.] **23**. 209—29. Ende März.)

Hugo de Vries, *Über die Bestimmung der gebundenen Säuren im Pflanzensafte.* Man berechnet gewöhnlich die Menge der im Pflanzensaft enthaltenen Säuren aus den Resultaten zweier Bestimmungen. Zuerst bestimmt man die freie Säure mittels eines Alkalis, wobei man Lackmus- oder Curcumapapier als Indikator benutzt, dann bestimmt man die Kohlensäure in der Asche des Saftes. Die letztere Bestimmung ist nur dann brauchbar, wenn der Saft keine Salpetersäure enthält, weil diese sich durch Einäschern der organischen Substanz in Carbonat verwandelt. Beim Titrieren der freien Säure ist es oft sehr schwierig, genau den Neutralitätspunkt der Flüssigkeit zu erkennen; wendet man Phenolphtaleïn als Indikator an, so muſs man, wie KRAUS (Abhandl. der naturf. Ges. Halle Band 15—16) verhältnismäſsig groſse Mengen zu kleinen Mengen Saft hinzusetzen. Die Ursache dieser Schwierigkeit ist bei den verschiedenen Pflanzen verschieden. Bald liegt sie in der Gegenwart eines Gerbstoffes, bald in der organischer Basen.

Der Vf. hat die Methode, welche MENSCHUTKIN (Ber. Chem. Ges. **16**. 315—24) zum Titrieren einiger Amine in ihren Verbindungen benutzt, für die Bestimmung der Säuren in den Pflanzensäften angewendet. Diese Methode gründet sich bekanntlich auf die Thatsache, daſs bei Gegenwart einer groſsen Menge Alkohol das Phenolphtaleïn weder durch Ammoniak, noch durch einige Amine gefärbt wird. Der Vf. hat sich überzeugt, daſs die Substanzen, mit denen die Säuren in den Pflanzensäften verbunden sind, sich ebenso verhalten. Er beobachtete überdies, daſs, wenn die Säfte mit ihrem vierfachen Volum Alkohol oder mehr gemischt werden, das Ende der Reaktion leicht erkannt werden kann, weil zwei bis drei Tropfen (mitunter selbst ein einziger) einer Zehntelnormalkalilösung hinreichend ist, die rote Färbung hervorzubringen. Da die Ammoniaksalze, welche übrigens nach dem Vf. in dem Safte nur in kleiner Menge vorhanden sind, zu gleicher Zeit mit bestimmt werden, so hat diese Methode vor der der Einäscherung, bei welcher jene Salze zerstört werden, den Vorzug.

Der Vf. bestimmt zuerst die Säure in der gewöhnlichen Weise mit Curcumapapier als Indikator; dann macht er eine besondere Bestimmung in einem anderen Teile des Saftes, den er mit dem zwanzigfachen Volum 90prozentigem Alkohol mischt, und wendet Phenolphtaleïn an. Die Differenz zwischen den beiden Resultaten giebt die Menge der an Ammoniak oder organischen Basen gebundenen Säuren. Es ist möglich, daſs diese letzteren durch Alkali nicht vollständig in freiem Zustande abgeschieden werden, allein in allen Fällen erhält man Resultate, welche der Wahrheit viel näher kommen, als die der älteren Methoden. Die durch Pressen dargestellten Pflanzensäfte wurden in einem geschlossenen Gefäſse erhitzt, um das Eiweiſs zu koagulieren, und dann filtriert.

Hiernach wurden folgende Versuche ausgeführt. Es dienten dazu jedesmal 5 ccm des Saftes; die Zahlen geben die Zentimeter von einer Zehntelnormalkalilauge an, welche zum Titrieren in alkoholischer, resp. wässeriger Lösung verbraucht wurden.

	In alkoholischer Lösung	In wässeriger Lösung	Differenz
	ccm	ccm	ccm
1. Helianthus tuberosus, Stengel . .	3,3	0,45	2,85
2. Rheum hybridum, junge Blattstiele .	12,7	7,9	4,8
3. Impatiens Roylii, Stengel m. Blütenständen	2,6	1,1	1,5
4. Rheum officinale, Blattstiele . . .	9,7	8,2	1,5
5. Cucurbita Pepo, Stengelenden . .	3,0	1,6	2,4
6. Cynara Scolymus, junge Blattstiele .	2,9	0,7	2,2
7. Tropäolum majus, junge Stengelenden .	4,2	3,8	3,4
8. Beta vulgaris saccharifera, junge Stengel	6,2	1,0	5,2
9. Pisum sativum, sehr junge Stengel mit Blättern	6,2	0,2	6,0
10. Phaseolus multiflorus, Stengel, 3 Wochen nach der Keimung, ohne Blätter . .	6,2	0,9	5,3

Diese Beispiele genügen, um zu zeigen, wie groſs die Differenz zwischen der freien Säure und der an organischen Basen gebundenen Säuren in jungen und frischen Pflanzenorganen ist. (Maandblad voor natuurwetenschappen 1884. No. 9; Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **3**. 429—32.)

A. Gawalowski, *Zur Seifenanalyse,* Um die durch Schwefelsäure abgeschiedene, auf dem Filter mit Wasser gewaschene Fettsäure in Petroleumäther (auf dem Filter) zu lösen, muſs letzteres lufttrocken sein, da sonst der Äther nur langsam läuft. Durch Zusatz von etwas absolutem Alkohol wird die Filtration aufserordentlich beschleunigt. (Ztschr. anal. Chem. **24.** 219. Mitte Adril. [3. Dez. 1884] Brünn.)

M. Märcker, *Untersuchung der Körnerfrüchte und Kartoffeln auf Stärke.* Man erhitzt 3 g der fein gemahlenen Substanz mit 50 ccm Wasser auf 90° C., kühlt ab bis auf 65° C. und erhitzt mit 5 ccm eines kalten, durch Behandlung von 50 g Malz mit 1 l Wasser erhaltenen Malzaufgusses. Nach einer halben Stunde giebt man zehnprozentige Weinsäurelösung hinzu und erhitzt eine halbe Stunde im Dampftopfe mit aufgelegtem Messingdeckel auf drei bis vier Atmosphären, läfst wieder auf 65° C. abkühlen, bringt 5 ccm des Malzaufgusses hinzu, invertiert nach einer halben Stunde unter Zusatz von 15 ccm Salzsäure und 150 Wasser durch Erhitzen auf 100° 2½ Stunden im Wasserbade, neutralisiert mit Natronlauge und bestimmt den gebildeten Zucker nach Allihn. (Mitteil. auf der Generalvers. des Vereins der Stärkeinteressenten und Spiritusfabrikanten in Berlin 1885)

Adolf Mayer, *Einfache Methode, verfälschte Butter zu erkennen.* Das Prinzip der vom Vf. ausgearbeiteten Methode, fremde Fette in der Butter nachzuweisen, welche an Zuverlässigkeit die bis jetzt vorgeschlagenen Verfahren übertreffen soll, beruht darauf, daſs die Butter viel leichter Emulsionen bildet, als die ihr zugesetzten Fette, welche behufs ihrer Reinigung vorher geschmolzen waren. Durch das Schmelzen ändert sich die Struktur der Fette, und daher nimmt deren Vermögen, Emulsionen zu bilden, ab. Zur Ausführung der Methode streicht man 0,6 g Butter in ein Reagierglas, in welchem sich 12 ccm mit zwei Tropfen zweiprozentiger Natronlauge oder sechsprozentiger Ammoniakflüssigkeit alkalisch gemachtes Wasser befinden. Man schüttelt kräftig und bringt das Reagierglas in ein auf 37° C. erwärmtes Wasserbad so lange, bis die Mischung dieselbe Temperatur erlangt hat. Darauf wird noch einige Male kräftig geschüttelt und die entstandene Emulsion in einen gewöhnlichen Trichter von mittleren Dimensionen gegossen, der von unten mit Kautschukschlauch und Klemmschraube verschlossen ist, indem man mehrere Male mit Wasser von 37° C. nachspült. Die Klemmschraube wird ein wenig geöffnet, so daſs ein tüchtiger Wasserstrahl aus dem Trichter abläuft. Durch Nachspülen mit warmem Wasser muſs dafür gesorgt werden, daſs der Trichter niemals leer läuft. Sobald das Wasser klar abläuft, schlieſse man die Klemmschraube so, daſs die letzten Teile Wasser langsam wegsinken. Ist die so behandelte Butter rein gewesen, so wird man nach Beendigung dieser Schlemmoperation und nach Abkühlung der Trichterwände an diesen letzteren nur eine feinverteilte käsige Masse finden, während sich eine Beimengung von selbst ein Viertel Kunstbutter durch Fetttröpfchen verrät, welche man in diesem Falle auch schon während des Spülens bemerken konnte.

Diese Methode ergiebt ein entscheidendes Resultat, wenn es sich um Vermengungen von Kunstbutter mit gewöhnlicher Winterbutter handelt. Einzelne Sorten frischer Grasbutter haben dagegen eine so leichte Schmelzbarkeit, daſs aus derselben sich auch einzelne Fetttröpfchen abscheiden. In diesem Falle gelingt indessen die Unterscheidung durch eine andere Methode, welche auf dem verschiedenen Verhalten des natürlichen Farbstoffes der Butter und der in jeder Kunstbutter enthaltenen Butterfarbe beruht, und welche im vorliegenden Falle angewendet werden kann, weil die natürliche Grasbutter von Natur so stark gefärbt ist, daſs sie niemals künstlich gefärbt zu werden braucht. Aber auch die Hauptmethode bleibt anwendbar; man muſs nur die beschriebene Operation bei etwas niedrigerer Temperatur wiederholen.

Zur *Untersuchung von Butter auf fremde Farbstoffe* erhält man ca. 2 g Butter mit dem gleichem Volum Alkohol auf den Kochpunkt des letzteren. Aus ungefärbter Butter geht niemals, auch nur die leichteste Spur Färbung an den Alkohol über, wogegen künstliche Färbung sich ziemlich gleichmäſsig auf Alkohol und das unter demselben verbliebene Fett verteilt. Selbst bei Mengung von gefärbter und ungefärbter Butter ist die Erscheinung noch so charakteristisch, daſs sie eine Schätzung der Mengungsverhältnisse erlaubt. (Milchztg. **14.** 129—31. 145—48. Wageningen.)

Franz Benecke, *Über den Nachweis des Samens der Kornrade (Agrostemma Githago L.) in Mehlprodukten.* (Landw. Vers.-Stat. **31.** 407—14.)

B. Kohnstein und **F. Simand,** *Bestimmung der freien Säuren in den Gerbebrühen.* (Pol. Journ. **256.** 38—42 u. folg.)

B. Unger, *Über die Analyse des vulkanisierten Kautschuks, insbesondere die Bestimmung des Schwefels in demselben.* (Ztschr. anal. Chem. **24.** 167—74. Mitte April.)

Kleine Mitteilungen.

Galvanisches Element zur elektrischen Beleuchtung, von E. VOHWINKEL. Der negative Erreger, mit einer dünnen Platinschicht belegtes Blei, ist zu einem viereckigen oder cylindrischen Gefäße umgeformt, welches die depolarisierende Flüssigkeit aufnimmt. In Schlitzen des versteiften oberen Randes dieses Behälters ruht mit Zapfen — mit oder ohne Flügelschrauben — ein siebartiger Einsatz von Blei in angemessener Größe. Eine innere Öffnung des letzteren gestattet, die Thonzelle mit amalgamierter Zinkplatte oder Zinkcylinder einzustellen. Das Element, welches kein zerbrechliches Glas- oder Porzellangefäß besitzt, wird mit rotem chromsauren Kali oder Natron und Schwefelsäure von 30—35° B. in folgender Weise gefüllt:

Die eingesetzte Thonzelle füllt man zur Hälfte mit dieser Säure, zur anderen Hälfte mit Wasser an, dann den Bleibehälter bei herabgelassenem Einsatze so weit mit der nicht weiter verdünnten Säure, bis letztere etwa 1,5 cm hoch im Einsatze steht, legt diesen mit seinen Zapfen auf den Rand des äußeren Gefäßes, füllt den Einsatz mit nicht zu großen Stücken des oben erwähnten Salzes und bringt denselben in die frühere Lage. Die Mischung von 66 grädiger Schwefelsäure mit Wasser zu 30—35 grädiger Säure kann man selbstverständlich ohne Nachteil auch in dem Bleigefäße selbst vornehmen. Die Lösung des chromsauren Salzes verläuft dabei rasch, läßt sich aber durch Verstellen des Einsatzes beliebig regeln. Nach einer halben Stunde hat das Element seine volle Kraft erreicht und zeigt dann mit dem SIEMENS'schen Torsionsgalvanometer zwei Volt Spannung, ferner an Stromstärke, gemessen mit dem Ampèremeter von DEPREZ-CARPENTIER bei der Größe (Cylinderform) von:

26/14 cm	.	.	.	12—15 Ampère
33/17	.	.	.	20—25
40/17	.	.	.	30—35
52/28	.	.	.	50

Die Bleicylinder für sich allein nehmen hierbei auf: 2,75, 4,5, 5,5, 20 l Säure, die Einsätze etwa 500, 850, 1000, 4000 g Chromsalz.

Das Element besitzt folgende Eigentümlichkeiten:

Durch die große Oberfläche des negativen Erregers ist der innere Widerstand beträchtlich herabgemindert; die depolarisierende Lösung bildet sich selbstthätig — durch Auflösung des Chromsalzes und Zersetzung desselben in Chromsäure und schwefelsaures Alkali, zunächst der Stelle des Elementes, wo die Polarisation auftritt; es wird nur die billig zu beschaffende Schwefelsäure in Anwendung gebracht neben dem im Preise immer mehr zurückgehenden Chromate. Das Element ist ganz geruchlos, die gebildeten Nebenprodukte, Zinkvitriol und Chromalaun, sind verwertbar; das Element kann bei herausgehobenem Zink wochenlang stehen, ohne an Kraft zu verlieren; endlich ist dasselbe in jeder Größe herstellbar und in seiner Dauer unverwüstlich. Das elektrische Verhalten des Elementes ist überraschend. Benutzt man z. B. zur Speisung einer Bogenlampe von 600 Kerzen 50 Elemente der Größe 33/17 cm, so findet man nach Erschöpfung der Batterie, welche nach 45 Stunden eintritt, immer noch 90—95 Volt von ursprünglichen 100 Volt vor. Tritt während einer solchen Wirkungsdauer eine Schwächung der Stromstärke durch den höheren Widerstand der gebildeten Zinkvitriollösung ein, so läßt sich dieselbe durch Erneuerung der verdünnten Säure in der Thonzelle sofort beseitigen. (Pol. J. 255. 431—35.)

Die Mineralkohlen- und Roheisenproduktion Österreich-Ungarns in den Jahren 1874 bis 1883. Die folgenden Tabellen geben die Gesamtproduktion beider Hälften des österreichischen Staates in metrischen Centnern an.

Jahr	Österreich			Ungarn			Totalsumme
	Schwarzkohle	Braunkohle	Summe	Schwarzkohle	Braunkohle	Summe	
1874	44 664 562	64 141 221	108 805 783	6 254 251	7 737 392	13 991 643	122 797 426
1875	45 450 669	68 538 222	114 008 891	6 356 111	8 155 469	14 511 580	128 520 371
1876	49 282 494	69 394 583	118 677 077	6 669 905	8 841 388	15 511 293	134 188 370
1877	48 858 634	71 260 192	120 118 826	6 824 488	9 071 260	15 895 748	136 014 674
1878	50 782 191	72 411 030	123 193 221	6 869 851	9 087 019	15 956 870	139 150 091
1879	53 786 049	79 059 352	132 845 401	6 740 086	9 324 752	16 064 838	148 910 239
1880	58 396 811	84 206 469	143 102 780	8 050 472	10 133 926	18 184 398	161 287 178
1881	63 433 159	89 614 983	153 048 142	8 485 185	11 126 231	19 611 416	172 659 558
1882	65 590 022	89 962 902	155 552 924	7 993 194	12 598 963	20 592 157	176 145 081
1883	71 940 961	98 538 652	170 479 613	8 925 007	14 737 793	23 662 800	194 142 430

Jahr	Österreich			Ungarn			Totalsumme
	Frisch-roheisen	Guſs-roheisen	Summe	Frisch-roheisen	Guſs-roheisen	Summe	
1874	2 622 740	411 851	3 034 591	1 517 014	101 965	1 618 979	4 653 570
1875	2 906 649	414 920	3 321 569	1 511 157	85 880	1 597 037	4 918 606
1876	2 328 727	401 731	2 730 458	1 170 457	103 336	1 237 793	4 004 251
1877	2 246 713	342 649	2 590 362	1 205 478	80 456	1 285 934	3 876 296
1878	2 637 470	294 497	2 931 967	1 306 869	103 659	1 310 528	4 242 495
1879	2 559 531	298 864	2 858 395	1 096 626	86 585	1 183 211	4 041 606
1880	2 863 202	339 818	3 203 020	1 328 249	111 070	1 439 319	4 642 339
1881	3 378 496	417 962	3 796 458	1 489 745	150 258	1 640 003	5 436 461
1882	3 921 649	433 134	4 354 783	1 612 080	147 722	1 759 752	6 114 535
1883	4 747 543	476 461	5 224 004	1 650 975	135 396	1 786 371	7 010 375

(Österr. Ztschr. **33**. 125—127.)

Über den Porzellanguſs, von CH. LAUTH. Das Gieſsen von Porzellangegenständen besteht bekanntlich darin, daſs man den dünnen Porzellanschlicker in gut getrocknete Gipsformen gieſst, welche das Wasser einsaugen und so eine feste Schicht erzeugen, worauf man den Überschuſs an Masse wieder ausgieſst. Bei weiterem Trocknen löst sich dann der Gegenstand von den Wandungen der Form und kann leicht aus derselben entfernt werden. Dieses Verfahren ist indes nicht ohne weiteres anwendbar bei sehr groſsen Gegenständen, und verfährt man hier zunächst in der Weise, daſs man am unteren Teile der Form eine Öffnung ausspart, durch welche man im gewünschten Augenblicke die Flüssigkeit abläſst; damit weiter der noch feuchte Gegenstand in der Form infolge seiner eigenen Schwere nicht seine Gestalt verliert, komprimiert man entweder im Innern der Form die Luft, oder man evakuiert einen Metallbehälter, in den man die Form gestellt hat.

Besondere Sorgfalt ist auf Herstellung der Gipsformen zu legen. Bei der Herstellung groſser Gegenstände ist die Form horizontal in mehrere Teile zu zerlegen, welche einzeln für sich geformt werden. Die Form wird dann von einem Zinkblechcylinder umgeben und nun zwischen Formkern und Cylinder Gipsbrei gegossen, wobei unter fortwährendem Rühren auf das sorgfältigste darauf geachtet werden muſs, daſs die Gipsmasse beim Anbinden durchaus homogen ist, andernfalls bilden sich in der Form Stellen von verschiedener Porosität, was wiederum zu Ungleichmäſsigkeiten bei dem zu bildenden Porzellangegenstande führt. Die Gipsformen werden nun in einem Trockenraume ausgebreitet, wobei man sie nach RENARD's Vorschlag am besten hermetisch verschlieſst, damit die warme Luft nicht in das Innere dringen kann. Man vermeidet hierdurch die Bildung einer harten Schicht, welche die Porosität der Masse verringern würde.

Die Gestalt des herzustellenden Gegenstandes ist ausschlaggebend dafür, ob man mittels Luftdruck oder Luftleere arbeitet. Weit geöffnete Gegenstände gieſst man mittels Luftleere, wogegen hohe und oben verengte Gegenstände unter vermehrtem Luftdrucke gegossen werden.

Beim Gieſsen unter vergröſsertem Drucke giebt man in die Form zunächst einige Liter Wasser und läſst dann den Porzellanschlicker aus einem Reservoir, in welchem er durch anhaltendes und sorgfältiges Rühren möglichst homogen gemacht ist, auf den Boden der Form flieſsen. Ist letztere ganz gefüllt, so giebt man noch so viel Schlicker zu, daſs sich ein den Formrand überragender Kranz bildet. Die Absorption des Wassers beginnt unter Volumabnahme sofort, wobei man stets so viel Porzellanmasse zuführt, daſs die Form ganz gefüllt bleibt. Hat die an die Formwandung sich anlagernde Porzellanschicht genügende Stärke erreicht, was je nach Gestalt und Gröſse des zu gieſsenden Gegenstandes 1 bis 5 Stunden erfordert, so entfernt man den die Form überragenden Kranz von Porzellanmasse und erneuert mit frischer Masse für 5 oder 10 Minuten den Kranz, worauf man auf die Form eine Platte legt, welche in der Mitte eine Öffnung hat und durch eine Presse befestigt wird. Man öffnet dann die Form am Boden und läſst gleichzeitig die Luftpumpe wirken. Wäre vor dem Schlieſsen der Form auf dieselbe kein Kranz von Porzellanmasse gebracht, so würde mit den ersten Kolbengängen Luft zwischen Form und Porzellangegenstand treten, während so ein hermetischer Verschluſs hergestellt ist. Derselbe darf indes nur geringen Widerstand besitzen, da, sobald die überflüssige Masse aus der Form getreten ist, das Stück sich von der Wandung zu lösen anfängt und dies durchaus gleichmäſsig erfolgen muſs. Sobald das Ablösen des Stückes beginnt, bemerkt man ein Fallen des mit der Luftpumpe in Verbindung stehenden Manometers. Man muſs dann sofort die Presse und die Platte, sowie den oberen Teil der Form selbst entfernen, um dem Stücke freie Bewegung zu ermöglichen, worauf nach einer oder anderthalb Stunden auch der untere Teil der Form entfernt wird.

Die Operationen beim Arbeiten mit Luftleere erfolgen in ähnlichen Phasen, wie eben beschrieben. Selbst beim vorsichtigsten Arbeiten ist oft nicht zu vermeiden, dafs die Gegenstände mangelhaft ausfallen, was besonders durch die Gestaltveränderungen beim Ablösen von den Formwandungen bedingt ist. Diese Unbequemlichkeit beseitigt RENARD dadurch, dafs er an die innere Formwandung Mousselinstreifen mit grofsen Maschen und ohne Appretur anlegt, wodurch erreicht wird, dafs das fertige Stück sich mit gröfster Leichtigkeit und aufserordentlich gleichmäfsig von der Form ablöst. (Chem.-Ztg.; Thonindustriezeitung 1885. Nr. 5.)

Bronzieren von Gufseisen. Um Gufseisen das Aussehen von Bronze zu geben, braucht man das polierte Eisen nur mit einer dünnen Leinöl- oder Leinölfirnisschicht zu überziehen und dann gehörig an der Luft zu erhitzen, um die Oxydation des Metalls herbeizuführen; die Temperatur ist höher oder niedriger zu stellen, je nachdem man hellgelbe oder dunkelbraune Färbung erzielen will. In anderer Weise erhält man diese sog. Tuckerbronze, indem man das Eisen poliert, einfettet und dann 2 — 5 Minuten der Einwirkung von Dämpfen aussetzt, welche durch ein aus gleichen Teilen kondensierter Salpetersäure und Salzsäure bestehendes Bad erzeugt werden, darauf das Eisen mit Vaseline überzieht und es endlich erhitzt, bis der letztere Stoff anfängt sich zu zersetzen. (Chem.-tech. Central-Anz. 1885. 294.)

Der Einfluſs des Lichtes auf die Butter, von A. UPMEYER. SOXHLET, der in neuerer Zeit auf dem wissenschaftlichen Gebiete des Molkereiwesens grofse Erfolge zu verzeichnen hat, hatte auf der Deutschen Molkereiausstellung in München seine Versuche über den Einfluſs des Lichtes auf das Talgigwerden der Butter in hochinteressanter Weise dargestellt. Unter den vier Glasglocken von roter, gelber, grüner und blauer Färbung befanden sich je Proben des bei 40° geschmolzenen und filtrierten Fettes frischer Süfsrahmbutter derartig aufgestellt, dafs die Luft ungehindert zutreten konnte. Während nun das Butterfett unter den drei ersten farbigen Glocken fast gänzlich unverändert geblieben, zeigte das mit der blauen Glocke bedeckte Fett eine weifse Farbe — dasselbe war vollständig talgig. Auf Grund dieser Versuche konstatiert SOXHLET, dafs die brechbaren und kurzwelligen Lichtstrahlen — blau und violett — die gröfste chemische Wirkung auf das Butterfett ausüben, das Talgigwerden veranlassen, während die am wenigsten brechbaren und kurzwelligen Lichtstrahlen — gelb und rot — nur eine sehr geringe Veränderung des Fettes bewirken. Praktisch verwertet: man soll also Butter wie auch Rahm möglichst vor Licht, resp. vor der Einwirkung der brechbaren Strahlen des Sonnenlichtes schützen, und dürfen deshalb Räume für Butterbereitung, resp. Aufbewahrung von Butter nur mäfsig hell sein. Beim Verkauf der Butter im Freien oder auf Märkten empfiehlt sich sehr das Bedecken derselben mit grünen Blättern, wie dies schon vielfach geschieht, weil der grüne Farbstoff der Blätter (Chlorophyllfarbstoff) die brechbaren - schädlichen — Lichtstrahlen in Strahlen von geringerer Brechbarkeit und geringerer Wirksamkeit umwandelt. Durch die auf der Ausstellung vor Augen geführten Versuche ist dargethan: 1. Reines Butterfett acht Tage lang bei vollständigem Luftabschluſs dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt: bleibt unverändert. 2. Reines Butterfett in $^1/_2$ cm hoher Schicht acht Stunden lang bei Luftzutritt dem Sonnenlichte ausgesetzt: wird farblos (weifs) und talgig. 3. Reines Butterfett in $^1/_2$ cm hoher Schicht bei Lichtabschluſs der Luft ausgesetzt: bleibt unverändert. (Sächs. landw. Ztschr.; Ind.-Bl. **22**. 94—95.)

Über abnormen Verlauf der Mostgärung unter verschiedenen ungünstigen Bedingungen und den Einfluſs der letzteren auf die Zusammensetzung des sich ergebenden Weines, von MAX BARTH. Zu diesen Versuchen wurde ein Zuckerreicher Most aus weifsen 1880 er Italiener Trauben, welcher im ganzen ziemlich arm an eigentlichen Hefenährstoffen war, gekeltert. Der Most hatte ein spez. Gew. von 93° Oechsle (1,093.)

Die Vergärung fand in Flaschen mit aufgesetztem Glasrohre (Absperrung der Luft durch ein Wassersäulchen) statt.

Die für die Gärung ungünstigen Bedingungen bestanden darin, dafs man dem Moste die ursprünglich vorhandenen Hefekeime und die nicht gelösten, sondern nur suspendierten Hefenährstoffe bis auf Spuren durch Filtration entzog und ihn nötigte, sich die gesamte, für Vergärung des Zuckers erforderliche Hefe aus jenen, im klar filtrierten Moste enthaltenen Spuren selbst zu bilden; ferner wurden je in besonderen Versuchen:

a. Auch die hindurch filtrierten Spuren von Hefe durch Kochen des Filtrates getötet und der Most auf die aus der Luft in ihn gelangenden Hefekeime angewiesen (Nr. 3 und 4);

b. neben dem Abtöten der Keime durch Kochen auch die etwa koagulierenden Mostbestandteile, also ein Teil der ursprünglich gelösten Hefenährstoffe durch Filtrieren nach dem Kochen entfernt (Nr. 4);

c. die in einer gewissen Zeit durch Vermehrung erzeugten Hefekeime durch wiederholtes Filtrieren dem Moste jeweils wieder entzogen und so auch die Neubildung von Hefe erheblich erschwert (Nr. 5 und 6);

d. durch gewisse nachteilige Zusätze, wie gesteigerte Mengen Essigsäure (Nr. 7, 8 und 9), oder Calciumdisulfit (Nr. 10 und 11) die Gärung erschwert;

e. dem Moste nach teilweise vollzogener Gärung so viel Zucker zugesetzt, daſs durch die Hefeneubildung bei dem an Nährstoffen ohnehin nicht besonders reichen Most eine Erschöpfung an solchen Nährstoffen eintreten mußte, ehe der gesamte Zucker vergoren, und ehe der größtmögliche prozentische Weingeistgehalt entstanden war (Nr. 12 und 13);

d. die Erschöpfung an Nährstoffen durch Zuckerzusatz wie bei e ermöglicht und auſserdem die weitere Gärung durch Beigabe von 0,1 p. c. Essigsäure erschwert (Nr. 13.)

In der folgenden Tabelle I. sind die Versuche übersichtlich zusammengestellt und der Verlauf der Gärung durch Angabe der spez. Gewichte in gewissen Zeiträumen angedeutet.

Tabelle I.

	Behandlung des Mostes	Spezifisches Gewicht nach				
		4 Monaten	7 Monaten	9 Monaten	10 Monaten	12 Monaten
1	Nicht filtriert	—	0,9902	—	—	—
2	Filtriert	1,0572	1,0220	1,0130	0,9994	0,9964
3	do. gekocht	—	1,0305	1,0200	1,0170	0,9945
4	do. gekocht, dann wieder filtriert	—	1,0375	1,0255	1,0170	1,0123
5	do. wiederholt filtriert nach 1, 2, 7, 9, 10, 11 Monaten	—	1,0325	1,0290	1,0275	1,0262
6	do. wiederholt filtriert, wie 5	—	1,0140	1,0100	1,0090	1,0088
7	do. mit 0,1 p. c. Essigs. versetzt	1,0525	1,0145	1,0075	0,9993	0,9945
8	do. mit 0,2 p. c. Essigs. versetzt	1,0610	1,0215	1,0132	1,0046	1,0023
9	do. mit 0,3 p. c. Essigs. versetzt	1,0625	1,0535	1,0502	1,0467	1,0380
10	do. mit Calciumdisulfit, entsprech. 1 mg schwefliger Säure per Liter versetzt	—	1,0070	0,9920	0,9915	0,9913
11	do. mit Calciumdisulfit, entsprech. 2 mg schwefliger Säure per Liter versetzt	—	1,0195	0,9950	0,9925	0,9920
12	do. nach 4 Monaten mit 15 p. c. Zucker versetzt	vor d. Zuckerzus. 1,0210	1,0710	1,0660	1,0640	1,0636
13	do. nach 4 Monaten mit 15 p. c. Zucker und 0,1 p. c. Essigsäure versetzt	n. d. Zuckerzusatz 1,0048	1,0660	1,0660	1,0645	1,0656

Sämtliche Proben wurden, nachdem ihr spez. Gewicht im wesentlichen konstant blieb und sie durch Absetzen der Hefe, Aufhören der Kohlensäureentwicklung und vollständiges Klären der Weine ihre Gärung als abgeschlossen hatten erkennen lassen, eingehend untersucht; die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im folgenden gruppenweise zusammengestellt.

Die Weingeistbestimmungen geschahen bei den meisten Untersuchungen noch mit dem Vaporimeter, und diesen Bestimmungen ist daher, ganz besonders in denjenigen Fällen, wo es sich um Weine handelt, die in der Bildung des Essigstiches begriffen sind und auch zum Teil Essigäther enthalten, leider nur ein beschränkter Vergleichswert zuzusprechen. (Forts. folgt.)

Gewinnung und Verwertung von Olivenöl, von J. v. Jobst. Da in Italien, namentlich in Modena, vielfach ein fettes Öl aus Traubenkernen gewonnen werden soll, so versuchte Vf., 50 kg Traubenkerne auszupressen, was jedoch nur sehr unvollkommen gelang. Als dann die vorsichtig getrockneten und zerkleinerten Kerne mit Schwefelkohlenstoff oder Petroleumäther ausgezogen wurden, erhielt man etwa 10 p. c. grünliches dickes Öl. Durch Filtration über

Kohle kann das Öl so weit gereinigt werden, daſs es ganz blank und hell strohgelb erscheint; ein unangenehmer Geruch und ein noch schlimmerer Geschmack haften demselben jedoch hartnäckig an. Das spez. Gewicht des Öles ist 0,926 bei +17,5°; dasselbe ist in Äther leicht, in Alkohol schwer löslich, mit alkoholischer Kalilauge leicht und vollständig verseifbar; es erstarrt erst bei —11°, wird aber beim Stehen an der Luft bald dickflüssig und ranzig.

Da nun das Öl wegen seines widerlichen Geschmackes zu Speisezwecken nicht verwendet werden kann, ebenso dessen Brauchbarkeit als Schmiermittel ob der leichten Veränderlichkeit an der Luft verneint werden muſs, so könnte dasselbe entweder zur Beleuchtung, oder noch besser zur Herstellung von Seifen dienen. 100 kg Öl würden dann mit etwa 60 Mk. bewertet werden können.

Hiernach erscheint die Ölgewinnung aus Traubenkernen für den Kleinbetrieb unvorteilhaft; dieselbe dürfte nur da weiter versucht werden, wo groſse Mengen von Traubenkernen leicht beschafft werden können. Aber auch in Italien hat Vf. nach einer ausgebreiteten und wohl organisierten Ölindustrie vergeblich geforscht. Im allgemeinen erhielt er den Bescheid, daſs die Darstellung dieses Öles eine nur gelegentlich betriebene und örtlich begrenzte sei, und die Hauptmenge desselben zur Beleuchtung in Ställen u. dgl. ihre Verwendung finde. (Gewerbebl. aus Württemb. 1885. 44; Pol. J. **255**. 450—51.)

Inhalt: Axenfeld, Neue Eiweiſsreaktion 398. — Barth, M., Mostgärung 398. — Benecke, Fr., Nachw. des Samens der Kornrade im Mehl 395. — Berglund, E., Chlor neben Brom zu bestimmen 396; Brom und Chlor quantitativ zu scheiden 396. — Bosshard, E., Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 396. — Bronzieren von Gufseisen 398. — Cloez, Ch., Wasserstoffentwicklungsapparat 374. — Dupré, A., Galvanisches Element mit zwei Flüssigkeiten 378. — Foote, H. C., App. zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers 309. — Franchimont, A. P. N., Einwirkung von Salpetersäure auf zweibasische Säuren 380; Reduktion des Nitrodimethylamins 381; Einw. von Salpetersäure auf die Methylamide der Schwefelsäure 384. — Frenzel, J., und Th. Weyl, Bestimm. des Kuhcaseïns 390. — Gawalowski, A., Gasentwicklungsapparat 369; Exsiccatorröhre für Verbrennungsschiffchen 369; Seifenanalyse 395. — Glaser, C., Bestimm. der Phosphorsäure 387; Bemerkungen zur Arbeit Karl Mohr's 387; Bestimm. der zurückgegangenen Phosphorsäure 387. — Gräbe, C., und H. Schmalzigang, Diphtalyl 384. — Hammarsten, O., Gehalt des Kuhcaseïns an Schwefel und Bestimm. des Schwefels in Proteïnsubstanzen 385. — Henry, L., Haloidderivate des Äthylathers. Amide der Oxalsäuregruppe 382. — James, J. W., Derivate des Taurins 380; Darst. v. Äthylenchlorothiocyanat und β-Chloräthansulfonsäure 380. — Joannis, Oxyde des Kupfers 377. — Jobst, J. v., Gewinnung und Verwertung von Olivenöl 399. — Johansson, J. E., Verh. des Serumalbumins zu Säuren und Neutralsalzen 386. — Kaspar, O., Bestimm. der organ. Subst. im Trinkwasser 392. — Kohnstein, B., und F. Simand, Bestimm. der freien Säuren in Gerbebrühen 395. — Lalieu, Prüfung v. Morphinsalzen 389. — Lauth, Ch., Porzellanguſs 397. — Lazarus, M. G., Frakt. Destillat. im Dampfstrome 372. — Lunge, G., Bestimm. von o- und p-Toluidin nebeneinander 392. — Mackintosh, J. B., Bestimmung des Graphits in Mineralien 388. — Märcker, M., Unters. der Körnerfrüchte und Kartoffeln auf Stärke 395. — Mann, C., Erkennung der Citronensäure 389. — Mayer, A., Verfälschte Butter zu erkennen 395. — Mineralkohlen- und Roheisenproduktion Österr.-Ungarns 396. — Olszewski, K., Flüssiges und festes Sumpfgas und Stickoxyd 379. — Petermann, A., Bestimm. der zurückgegang. Phosphorsäure 387. — Raoult, F. M., Einfl. d. Verdünn. auf den Erniedrigungskoeffizienten des Erstarrungsp. der Salzlös. 376. — Rohrbeck, H., Trockenapp. für Laboratorien 370. — Shimoyama, Y., Bestimm. des Chinins als Oxalat 398. — Teixeira-Mendes, Nachw. u. Bestimm. der Ameisen-, Essig- und Buttersäure in der Melasse 390. — Thomson, R. T., Über Indikatoren 386. — Thoulet, J., Anzieh. zwischen gelösten u. in Flüssigkeiten untergetauchten festen Körpern 375. — Tissandier, G., Apparat zur Entwickl. von Wasserstoff, Kohlensäure u. Schwefelwasserstoff 374. — Uffelmann, J., Nachw. freier Säure im Magen 393. — Unger, B., Best. d. Schwefels im vulkanisiert. Kautschuk 395. — Upmeyer, A., Einfl. d. Lichtes auf die Butter 398. — Van Romburgh, P., Nitramine, die von Dialkyltoluidinen derivieren 385. — Vitali u. Tornani, Nachw. von Chloralhydrat 389. — Vohwinkel, F., Galvan. Element zur elektr. Beleucht. 396. — Vries, H. de, Best. der gebund. Säuren im Pflanzensafte 394. — Wartha, V., Alkal. Reaktion d. Glases 386. — Wroblewski, S. v., Verdampfen permanenter Gase im Vakuum 372.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 5 ist soeben erschienen; Lieferung 6 erscheint noch in diesem Monat.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 21. **Chemisches** 27. Mai 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

E. Frankland, *Über chemische Zersetzungen und deren Beziehungen zu den Mikroorganismen.* (Journ. Chem. Soc. **47.** 159—83. April; C.-Bl. 1885. 202.)

Cosmas Jugenkamp, *Die geschichtliche Entwicklung unserer Kenntnis von Fäulnis und Gärung.* (Inaug.-Dissert. 25. April 1885. Bonn.)

R. Hornberger, *Untersuchungen über Gehalt und Zunahmen von Sinapis alba an Trockensubstanz und chemischen Bestandteilen in siebentägigen Vegetationsperioden.* (Land. Vers.-Stat. **31.** 415—78.)

G. Bonnier und **L. Mangin,** *Über die Veränderungen der Respiration mit der Entwicklung der Gewächse.* Die Vff. haben bei mehreren Pflanzen in verschiedenen Vegetationsperioden das Verhältnis der entwickelten Kohlensäure zum absorbierten Sauerstoffe bestimmt. Es hat sich ergeben, daſs dieses Verhältnis $\frac{CO_2}{O}$ bei einer bestimmten Pflanzenspezies in den verschiedenen Entwicklungsstadien nicht immer dasselbe ist. Es erreicht ein Maximum, welches in einzelnen Fällen der Einheit gleichkommt und während des Sommers eintritt, während im Winter das Verhältnis zu einem Minimum herabsinkt. In einem gegebenen Zeitpunkte ist das Verhältnis immer konstant, wie sich auch die Temperatur verändern möge. (C. r. **100.** 1093—95. [20.*] April.)

E. Salkowski, *Über das Vorkommen der Phenacetursäure im Harn und die Entstehung der aromatischen Substanzen bei Herbivoren.* Es gelang wiederholt, bei der Verarbeitung von je 5 l ganz frischen menschlichen Harns auf Hippursäure aus den Mutterlaugen dieser Säure eine völlig weiſse, krystallisierte Säure vom Schmelzp. 142° zu isolieren, welche sich beim Erhitzen auf dem Platinbleche und im Röhrchen wie Phenacetursäure verhielt und aller Wahrscheinlichkeit nach auch diese war, allein stets war die erhaltene Menge äuſserst gering, und zudem wurde sie nicht konstant gefunden. Sowie die Verarbeitung des Harns neben Hippursäure Benzoesäure ergab, war von Phenacetursäure nichts zu entdecken.

Die Säure scheint noch leichter zersetzlich zu sein, wie die Hippursäure. Dieser Umstand lieſs auch die Verarbeitung groſser Mengen menschlichen Harns wenig aussichtsvoll erscheinen, und so wurde zur Aufsuchung der Phenacetursäure der an aromatischen Substanzen reiche Pferdeharn gewählt. Vf. empfiehlt zur schnellen Konstatierung der Säure folgendes Verfahren:

1 l Pferdeharn, resp. mehr, wenn der Harn nicht konzentriert genug ist, wird auf 200 ccm verdampft, mit 800 ccm Alkohol aufgenommen, der Auszug verdunstet, in Wasser gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert, die frei gewordenen Säuren in Ätherlösung übergeführt, aus dieser in wässerig alkalische, aus dieser wieder nach dem Ansäuren mit Salzsäure in Ätherlösung. Der beim Abdestillieren des Äthers bleibende Sirup wird möglichst von Äther befreit, dann in demselben Kolben mit 50—80 ccm Wasser zum Sieden

erhitzt, die Lösung 24 Stunden sich selbst überlassen, dann filtriert, das Filtrat auf etwa 15 ccm eingedampft: beim Erkalten krystallisiert in der Regel Phenacetursäure ziemlich rein aus. Oft treten schon bei einmaligem Umkrystallisieren der auf Thonplatten gut abgepreßten Säure aus Wasser die charakteristischen Blättchen auf, die sehr leicht von den Nadeln der Hippursäure zu unterscheiden sind. Die Schwerlöslichkeit der trocknen Säure in Äther, der Stickstoffgehalt, der Schmelzpunkt (143°) dienen zur weiteren Charakterisierung.

Über die relative Menge der Phenacetursäure im Verhältnisse zur Hippursäure läßt sich zur Zeit nichts sagen, unbedeutend ist sie jedenfalls nicht. Daß sie bisher übersehen wurde, ist aus dem üblichen Darstellungsverfahren leicht erklärlich: sie fällt beim Ansäuern des eingedampften Harns mit Salzsäure nicht aus, sondern bleibt in der salzsauren Lösung. Man kann daher auch diese zum Ausgangspunkte nehmen, mit Äther schütteln etc. Dieses Verfahren führt bei größeren Harnmengen schnell zum Ziele.

Mit dem Nachweise der Phenacetursäure dürfte der Beweis erbracht sein, daß die Hippursäure aus der durch Fäulnis von Eiweiß im Darme entstehenden Hydrozimmtsäure hervorgeht, insoweit nicht die Abstammung aus präformierten aromatischen Substanzen in betracht kommt (vergl. **83.** 560.). (Ztschr. physiol. Chem. **9.** 229—37. 11. Dez. 1884. [5. Jan. 1885.] Chem. Labor. d. pathol. Inst. Berlin.)

E. Salkowski, *Zur Kenntnis des Pferdeharns.* Der während 48 Stunden mit besonderen Kautelen gesammelte Harn eines gesunden Pferdes reagierte neutral und hatte das spez. Gewicht 1,046. Das Verhalten des durch Papier filtrierten Harns zu Reagenzien wich wenig von dem des menschlichen Harns ab. Die Hauptunterschiede waren etwa folgende:

1. Der Harn war fast frei von Phosphorsäure. 2. Ammoniakzusatz bewirkte kaum eine Trübung; im Filtrate war keine Phosphorsäure, dagegen reichlich Calcium nachweisbar. Während im Menschenharn stets weit mehr Phosphorsäure vorhanden ist, als dem Calcium entspricht, ist hier weit mehr Calcium vorhanden. Das Calcium ist in diesem Harn an Schwefelsäure gebunden. 3. Bei Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung und gelindem Erwärmen färbt sich der Harn braun, unter Ausscheidung von metallischem Silber in Pulverform; setzt man vor dem Erhitzen Silbernitrat hinzu und erhitzt dann zum Sieden, so entsteht ein zusammenhängender Silberspiegel.

Der Harn enthielt in 100 ccm 12,08 g Trockenrückstand 87,92 g, organische Substanzen 9,638 g, anorganische Substanzen 2,442 g, Gesamtstickstoff 3,092 g, Ammoniak 0,0176 g, Harnsäure Spuren, Hippursäure, resp. Phenacetsäure (als Hippursäure berechnet 0,759 g), Phenol 0,119 g, Schwefelsäure (präformierte und Ätherschwefelsäure) 0,472 g (SO_3), Schwefelsäure aus schwefelhaltiger organischer Substanz 0,154 g, Phosphorsäure (P_2O_5) 0,0107 g, Kalk (CaO) 0,278 g, Natriumchlorid 1,32 g, Schwefel als Schwefelsäure 0,1892 g, Schwefel in neutraler Form 0,0617 g.

Das Verhältnis von N als NH_3: Gesamtstickstoff ist gleich 1 : 214, von neutralem Schwefel zu oxydiertem = 1 : 3,2, von Gesamtschwefel zu Gesamtstickstoff = 1 : 12,3. (Ztschr. für physiol. Chem. **9.** 241—45. [11. Dez. 1884.] 2. März 1885. Chem. Labor. des pathol. Inst. Berlin.)

M. Flückiger, *Untersuchungen über die Kupferoxyd reduzierenden Substanzen des normalen Harns.* Nach einer historischen Übersicht, welche die Litteratur über die Glykuronsäureverbindungen, sowie die Frage behandelt, ob der normale menschliche Harn Traubenzucker enthalte, geht der Vf. zu seinen eigenen Versuchen über, welche zunächst die quantitative Bestimmung *der Reduktionsfähigkeit des normalen Harns* anstreben, und beschreibt die Methode, welche dabei zur Anwendung gelangt. Dieselbe beruht darauf, den Harn mit einer verdünnten FEHLING'schen Lösung zu kochen und durch Zufügen einer geeigneten Menge von (0,5 p c.) Zuckerlösung das Kupferoxydul zur Ausscheidung zu bringen. Die Differenz aus dem Quantum der FEHLING'schen Lösung und der Menge der verbrauchten 0,5 prozentigen Zuckerlösung liefert alsdann die Reduktionsgröße des Harns.

Die Bestimmungen ergaben, daß der normale menschliche Harn so stark wie eine 0,15—0,25 prozentige Traubenzuckerlösung, der Hundeharn zwei- bis dreimal stärker reduziert. Relativ bedeutende Schwankungen wurden beim gesunden Menschen auch bei konstanter Menge und spezifischem Gewichte des täglich gelassenen Harns beobachtet. Von irgend welchen Änderungen der Lebensweise, insbesondere von vermehrter oder auch völlig aufgehobener Zufuhr von Alkohol und Kohlehydraten konnte ein Einfluß auf diese Verhältnisse nicht konstatiert werden. Bei fieberhaften Krankheiten verschiedener Art wurde eine Vermehrung der Reduktionsfähigkeit des Harns um 10—20 p. c. gefunden. Dieselbe nimmt in einigen Fällen zu, wenn der Harn mit Schwefelsäure vorher gekocht worden war.

Von der reduzierenden Substanz des normalen Harns kann folgendes gesagt werden:
1. Sie wird durch Eindampfen bei hoher Temperatur (90—100°) zum grofsen Teil, bei niedriger Temperatur (60°) nur zu einem kleinen Teile zerstört.
2. Sie ist in Alkohol löslich, in Äther unlöslich.
3. Durch Barythydrat wird sie nur zu einem kleinen Teile gefällt; ferner ist sie durch Bleizucker (und noch etwas mehr durch Bleiessig) teilweise fällbar; mehr als die Hälfte wird bei der Bleifällung oder bei der weiteren Behandlung der Niederschläge zerstört.
4. Sie vereinigt die Fähigkeit, Kupferoxyd zu reduzieren, mit derjenigen, Kupferoxydul zu lösen.
5. Sie ist dialysierbar und
6. Liefert sie bei der Oxydation Aceton.

Diese sämtlichen Eigenschaften der reduzierenden Substanz, mit alleiniger scheinbarer Ausnahme der vierten, lassen sich mit der Annahme, dafs sie eine Glykuronsäureverbindung sei, gut vereinigen und machen dieselbe bis zu einem gewissen Grade wahrscheinlich. Die vom Vf. ausgeführten Reflektionen dürften in der Formel zusammengefafst werden:

Dafs die reduzierende Substanz des normalen Harns eine aus dem Traubenzucker des Blutes stammende, mit einem stickstoffhaltigen Stoffwechselprodukte verbundene Glykuronsäure sei und dafs aus dieser das im physiologischen und pathologischen Stoffwechsel vorkommende Aceton herrühre.

Weitere vorläufige Versuche lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dafs bei der Spaltung der Glykuronsäure aufser Ameisensäure eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure entstehe, deren Analyse wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden konnte. (Ztschr. f. physiolog. Chem. **9**. 321—53. [2. Febr.] 2. März. Strafsburg.)

Wilh. Eugling, *Studien über das Caseïn in der Kuhmilch und über die Labfermentwirkung.* (Landw. Vers.-Stat. **31**. 391—405.)

F. Biedert, *Erwiderung.* Dieselbe richtet sich gegen einige Punkte der Publikation von F. Hoppe-Seyler: „Über Trennung des Caseïns vom Albumin in der menschlichen Milch" [Ztschr. f. physiol. Chem. **9**. 222.] (Ztschr. physiol. Chem. **9**. 354—55. [24. Jan.] 3. März. Hagenau i. E.)

A. Stutzer, *Untersuchungen über die durch Magensaft unlöslich bleibenden stickstoffhaltigen Substanzen der Nahrungs- und Futtermittel.* Vf. teilt die in den Nahrungs- und Futtermitteln vorkommenden stickstoffhaltigen Substanzen ein in Amidstoffe, Eiweifsstoffe und endlich in Substanzen, welche weder in Wasser, noch in salzsaurer Pepsinlösung löslich sind und welche er früher „Nucleïne", jetzt aber „schwerlösliche Nh-Substanz" nennt. Letztere bleibt auch durch das Ferment der Magenschleimhaut unlöslich. Vf. bezweckte nun durch weitere Versuche die Wirkung von alkalischem Pankreassafte auf Nh-Nährstoffe zu beobachten und verwendete Kokosnüsse, welche durch Pressen vom gröfsten Teile ihres Öles befreit waren und unter dem Namen „Kokoskuchen" einen für Fütterungszwecke dienenden Handelsartikel bilden, in der Weise als Untersuchungsobjekt, dafs er zu ermitteln suchte, wieviel von dem darin enthaltenen Stickstoffe einerseits durch Einwirkung von saurer Pepsinlösung, und andererseits von in verschiedener Weise zubereiteten Pankreasauszügen ungelöst blieb. Die Versuche ergaben, dafs alkalischer Pankreassaft nicht so energisch auf Proteïnstoffe einwirkt, wie salzsaure Pepsinlösung; es wurden in einzelnen Fällen durch künstliche Verdauung mit Pankreas Resultate erhalten, welche den durch Pepsinlösung bewirkten zwar sehr nahe kamen, indessen waren unter den angegebenen Verhältnissen in keinem einzigen Falle die durch Pankreasferment erhaltenen Verdauungskoeffizienten günstiger, als die durch Pepsinverdauung erzielten. Vf. hat davon Abstand genommen, andere tierische Sekrete auf Eiweifs verdauende Eigenschaften zu prüfen, weil gar nicht festgestellt ist, ob aufser Pepsin und Pankreasferment ähnlich wirkende Fermente im tierischen Organismus existieren. Die Ansicht, dafs der Darmsaft Eiweifs verdauende Wirkungen besitzt, ist bisher nicht erwiesen, und fehlen nach Hoppe-Seyler überhaupt die genauen Nachweise der Existenz eines besonderen Darmsaftes. Sollten später neue, die Verdauung von Eiweifs bewirkende Fermente im tierischen Organismus aufgefunden werden, so ist wohl anzunehmen, dafs dieselben schwächer wie Pepsin und Pankreas wirken, weil anderenfalls ihr Vorkommen längst mit Sicherheit konstatiert wäre, und kann man daher mit einer gewissen Berechtigung alle diejenigen Nh-Stoffe, welche unter geeigneten Verhältnissen durch die Fermente der Magenschleimhaut und Pankreasdrüse nicht gelöst werden können, als thatsächlich wertlos für die Ernährung des tierischen Organismus ansehen.

Den speziellen Versuchen über die Wirkung des Pankreas, die bei alkalischer Reaktion vorgenommen werden müssen, gingen solche voraus, welche ermitteln sollten, ob Sodalösung an und für sich, ohne Pankreas, eine gewisse Menge der „schwer löslichen"

N-Verbindungen zu lösen vermag, oder ob die Lösung lediglich durch das Pankreasferment bewirkt wird. Es ergab sich bei diesen Versuchen, zu denen Roggenstroh, Palmkernkuchen, Grasblätter verwendet wurden, daſs die Soda sowohl auf das eigentliche Eiweiſs, wie auf die durch Pepsin unlöslich bleibenden Nh-Stoffe lösend einwirkt. Versuche über die Wirkung von alkalischem Pankreasauszuge auf den schwer löslichen Stickstoff des Palmkernkuchens bewiesen, daſs diese Nh-Stoffe nicht angegriffen werden. Auch gröſsere Mengen Pankreas wirken nicht lösend, und wurde selbst durch die Anwendung von gröſseren Mengen (1 p. c.) Soda enthaltendem Pankreasauszuge kein Stickstoff aus den mit Pepsin behandelten Palmkernkuchen gelöst. Die gleichen Beobachtungen hatte der Vf. schon früher bei den Nh-Bestandteilen der Kokosnüsse und Palmnüsse gemacht, und erklärt derselbe sich die Thatsache, daſs $^1/_2$—1 prozentige Sodalösung ohne Ferment energischer wirkte, als bei Gegenwart von Pankreasauszug dadurch, daſs die N lösende Wirkung der Soda durch gleichzeitig vorhandene, aus der Pankreasdrüse herstammende organische Stoffe abgeschwächt und event. ganz aufgehoben wird. Von anderen Nahrungs- und Futtermitteln (Heu, Kakao, gepulvertes Fleisch [Carne pura], Schiffszwieback) kann jedoch ein Teil des in Pepsin unlöslichen Stickstoffes durch alkalischen Pankreassaft verdaut werden und würde demnach zur Feststellung des Verdauungskoeffizienten der Proteïnstoffe durch Versuche auſserhalb des tierischen Organismus — falls dies überhaupt möglich ist — nach geschehener künstlicher Verdauung mit Magensaft eine Verdauung mit alkalischem Pankreassafte unerläſslich sein. Pfeiffer (**84.** 265) hat durch Versuche an lebenden Tieren gefunden, daſs von den in Pepsinlösung künstlich unverdaulichen Nh-Bestandteilen der Futtermittel 20—30 p. c. im tierischen Organismus verdaut werden können, und ergaben die vom Vf. bei obigen Nahrungs- und Futtermitteln durch künstliche Verdauungsversuche mit Pankreas ausgeführten Untersuchungen, daſs von dem in Pepsin unlöslichen Stickstoffe unter gewissen Verhältnissen ebenfalls einige 20 p. c. gelöst werden können, wenn der Pankreasauszug 1 p. c. Soda enthält, welcher Gehalt von Heidenhain als Optimum bezeichnet wird (Pflüg. Arch. **10.** 576.) Bei besonders präparierten und äuſserst fein gemahlenen Nahrungsmitteln (Kakaopulver, Carne pura) erwies sich schon ein Gehalt von $^1/_2$ p. c. Soda sehr wirksam. (Ztschr. physiol. Chem. **9.** 211—21. Bonn.)

Carl Sundberg, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Pepsins.* Das Pepsin wurde aus Kalbsmagen hergestellt, und zwar diente als Extraktionsmittel eine gesättigte Kochsalzlösung. Das Kochsalz wurde durch Dialyse in angesäuertem Wasser aus der Lösung wieder entfernt; dabei fand regelmäſsig die Ausscheidung einer Proteïnsubstanz in geringer Menge statt; auch wurde die Lösung während der Dialyse etwas ärmer an Eiweiſs. Um das Labferment zu entfernen, überlieſs man die obige saure Lösung einer anhaltenden Selbstverdauung, wobei auch das Eiweiſs so vollständig in Pepton übergeführt wurde, daſs die neutralisierte Flüssigkeit mit Essigsäure und Ferrocyankalium gar keine Reaktion gab. Die so erhaltene Pepsinlösung wurde mit Chlorcalcium- und Natriumdiphosphatlösung vermischt und dann mit sehr verdünntem Ammoniak neutralisiert oder höchstens schwach alkalisch gemacht. Der Niederschlag wird gesammelt, ausgewaschen, dann in möglichst wenig Salzsäure von 5 p. c. gelöst und die Lösung dialysiert.

Man gewinnt so eine völlig klare, ungefärbte Lösung, welche, auf den passenden Säuregrad gebracht, auſserordentlich kräftig verdaut. Bei der qualitativen Prüfung verhielt sich diese Lösung negativ zu allen denjenigen Eiweiſsreagenzien, gegen welche die Brücke'sche Pepsinlösung indifferent war; im Gegensatze zu dem Brücke'schen Pepsin verhielt sich das so gewonnene Pepsin auch indifferent zu Platinchlorid, Bleizucker und Bleiessig, von welcher das erstere Pepsin gefällt wurde. Die Pepsinlösung wurde nur durch absoluten Alkohol niedergeschlagen; der Niederschlag, in angesäuertem Wasser gelöst, verdaut ebenso kräftig, wie die ursprüngliche Lösung; nach längerer (monatelanger) Aufbewahrung unter Alkohol war der Niederschlag dagegen unlöslich und unwirksam geworden. Wegen Mangel an Material war eine Elementaranalyse nicht ausführbar; die Substanz verbrannte auf dem Platinblech mit dem den Stickstoffsubstanzen eigentümlichen Geruche nach gebranntem Horn unter Hinterlassung einer nicht unbedeutenden Menge von Asche. Den Reaktionen zufolge, welche die Pepsinlösung ergab, wird die Eiweiſsnatur des Pepsins mindestens sehr unwahrscheinlich. (Ztschr. physiol. Chem. **9.** 318—22. [3. Jan.] 2. März. Upsala.)

E. Goldmann, *Über das Schicksal des Cysteïns und über die Entstehung der Schwefelsäure im Tierkörper.* Vf. versuchte die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob das als intermediäres Stoffwechselprodukt auftretende Cystin oder Cystein unter normalen Verhältnissen in Schwefelsäure oder in andere schwefelhaltige organische Verbindungen umgewandelt wird, welche gleichfalls im Harne ausgeschieden werden. Im ersten Falle würde das Cystin als Bildungsmaterial der Schwefelsäure, incl. der Ätherschwefelsäuren, im zweiten Falle als eine Vorstufe der noch wenig bekannten Harnbestandteile zu be-

trachten sein, deren Schwefelgehalt gewöhnlich als „nicht oxydierter", auch als „neutraler Schwefel" des Harns bezeichnet wird. Wenn das Cystin im normalen Stoffwechsel in die letzteren Stoffe übergeht, so ist zu erwarten, dafs, während der Cystinurie das Verhältnis von oxydiertem (Schwefelsäure + Ätherschwefelsäure) zum nicht oxydierten Schwefel nicht wesentlich geändert wird. Gegen diese Annahme spricht von vornherein der Umstand, dafs zuweilen über 0,5 g Cystin (LOEBISCH, **76**. 726; NIEMANN, **77**. 469) im Tagesharn vom Menschen ausgeschieden wird, d. h. eine Menge, welche ebensoviel oder mehr Schwefel enthält, als die normale Ausscheidung an nicht oxydiertem Schwefel beträgt. Indessen fehlen noch genauere Bestimmungen über das Verhältnis des Schwefelgehaltes im Cystin zur Gesamtausscheidung der schwefelhaltigen Verbindungen im Harn. Wird dagegen das Cystin im normalen Stoffwechsel weiter in Schwefelsäure verwandelt, so mufs bei Eintritt der Cystinausscheidung eine Änderung des Verhältnisses von oxydiertem zu nicht oxydiertem Schwefel zu Gunsten des letzteren erfolgen.

Bei den in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilten Versuchen wurde die Cystinausscheidung bei Hunden durch Fütterung mit Chlorbenzol hervorgerufen. Die bedeutende Steigerung in der Gesamtschwefelausscheidung am ersten und zweiten Tage nach der Chlorbenzolfütterung zeigt, dafs das Chlorbenzol zunächst einen erhöhten Zerfall der Eiweifskörper hervorruft. Der vermehrten Schwefelausscheidung folgen mehrere Tage, in denen die absolute Menge des Schwefels im Harne von 24 Stunden vermindert ist. Der verminderten Schwefelausscheidung folgt wieder eine Steigerung, bis am zehnten Tage nach der Chlorbenzoleingabe die Schwefelausscheidung ungefähr zur Norm zurückkehrt. Die vermehrte Ausscheidung des Gesamtschwefels ist begleitet von einer Steigerung der Harnsekretion selbst. Viel bedeutender aber als die Gesamtausscheidung des Schwefels wird das Verhältnis von oxydiertem zu nicht oxydiertem Schwefel verändert. Diese Änderung zeigt sich schon am ersten Tage, wo die Ausscheidung des nicht oxydierten Schwefels auf das Vierfache der Norm steigt, während die Schwefelsäureausscheidung nur etwa das Doppelte der Norm beträgt. Die Änderung dieses Verhältnisses ist am deutlichsten am zweiten Tage, wo die Schwefelsäureausscheidung unter die Norm gesunken ist, während die Ausscheidung des nicht oxydierten Schwefels noch mehr als das Dreifache der normalen Menge beträgt.

Die Linksdrehung des Harnes, welche schon am Tage nach der Chlorbenzoleingabe auftrat — der Harn zeigte die charakteristischen Reaktionen der Mercaptursäuren und liefs nach dem Ansäuern allmählich Chlorphenylmercaptursäure ausfallen — dauert so lange, als die Ausscheidung des nicht oxydierten Schwefels erheblich gesteigert ist. Doch ist bemerkenswert, dafs die Änderung dieses Verhältnisses noch in geringerem Mafse und allmählich abnehmend sich über die ganze Dauer des Versuches erstreckt. Das Verhältnis ist am zehnten Tage noch nicht wieder vollständig zur Norm zurückgekehrt.

Aus den eben geschilderten Versuchen geht hervor, dafs durch die Ausscheidung der Mercaptursäure der Gehalt des Harnes an nicht oxydiertem Schwefel beträchtlich zunimmt, während die Schwefelsäureausscheidung anfangs relativ, später auch absolut vermindert erscheint. Daraus folgt aber weiter, dafs der in Form von Mercaptursäure, d. h. eines substituierten Cysteïns ausgeschiedene Schwefel unter normalen Verhältnissen zum gröfseren Teil in Form von Schwefelsäure zur Ausscheidung kommt.

Ein zweiter Versuch, bei welchem eine noch gröfsere Zufuhr von Chlorbenzol stattfand, lieferte die Bestätigung der Resultate der ersten Versuchsreihe und zeigte, dafs bei gesteigerter Chlorbenzolgabe die Ausscheidung von nicht oxydiertem Schwefel so weit vermehrt werden kann, dafs die Menge des letzteren das Dreifache beträgt von der Menge des Schwefels, welcher in Form von Schwefelsäure + Ätherschwefelsäure im Harn erscheint.

Wenn die Mercaptursäuren in der That nichts anderes sind als substituierte Cysteïne, somit denselben Atomkomplex wie das Cystin enthalten, so darf man aus obigen Versuchen schliefsen, dafs das im Stoffwechsel als intermediäres Produkt gebildete Cysteïn, resp. Cystin, unter normalen Verhältnissen zum gröfsten Teile weiterhin in Schwefelsäure umgewandelt wird, dafs somit das Cysteïn als eine der Vorstufen der Schwefelsäureausscheidung im Harne zu bezeichnen ist.

Die Richtigkeit dieses Schlusses gelang dem Vf. durch die Verfolgung des Schicksals des dem Stoffwechsel einverleibten Cysteïns selbst zu bestätigen, indem nachgewiesen wurde, das zwei Drittel des als Cysteïn dem Organismus zugeführten Schwefels als Schwefelsäure ausgeschieden wird, und ungefähr ein Drittel dieses Schwefelgehaltes zur Vermehrung des nicht oxydierten Schwefels beiträgt; das eingegebene Cysteïn erfährt somit eine vollkommene Umwandlung im Stoffwechsel. Der nach der Cysteïneingabe entleerte Harn gab nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure mit Eisenchlorid keine Rhodanreaktion; die Rhodanverbindungen des Harnes gehören somit höchstwahrscheinlich nicht zu den weiteren Umwandlungsprodukten des Cysteïns. Durch einen besonderen Versuch wurde auch fest-

gestellt, dafs bei der infolge der Cysteïnfütterung bewirkten Mehrausscheidung von oxydiertem Schwefel nur die Schwefelsäure, d. h. die Sulfate, nicht die Ätherschwefelsäuren beteiligt waren.

Der nicht oxydierte Schwefel des Hundeharns gehört relativ beständigen Verbindungen an, welche durch die Fäulnis auch nach mehreren Wochen noch nicht zersetzt werden. (Ztschr. physiol. Chem. **9**. 260—72. [31. Dez. 1884] 2. März 1885. Universitätslaboratorium der mediz. Fakultät Freiburg i. B.)

J. Regnault und **Villejean**, *Untersuchungen über die Inhalation von Methylchlorid.* (C. r. **100**. 1024—27. [13.*] April.)

A. Villiers, *Über die Bildung von Alkaloiden bei Krankheiten.* Der Vf. beschreibt vier Fälle, in denen er aus verschiedenen Organen (Lunge, Leber, Darm, Niere) nach der Methode von Stas Alkaloide extrahiert hat, deren Reaktionen er angiebt. (C. r. **100**. 1078—79. [20.*] April.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Dieulafait, *Neue Beiträge zur Frage des vulkanischen Ursprunges der Borsäure.* (C. r. **100**. 1017—19. [13.*] April.)

Richard Maly, *Analyse des Andesins von Trifail in Steiermark.* Das Mineral ist ein Kalknatronsilikat mit einer kleinen Menge Kalium und Magnesium. Die prozentische Zusammensetzung ist 57,53 Kieselsäure, 26,62 Thonerde, 8,48 Kalk, 0,23 Magnesia, 6,90 Natron, 0,39 Kali. (Monatsh. f. Chem. **6**. 75—76. Mitte März.)

7. Analytische Chemie.

R. Wollny, *Über analytische Operationen und Apparate.* 2. (S. 204.) 1. *Extraktionsapparat für Flüssigkeiten.* (Fig. 1.) Derselbe ist eine Kombination der beiden in Fig. 5 und 6 (S. 206) skizzierten Apparate. Er kann also sowohl zur Extraktion mit einem dampfförmigen, als auch mit einem flüssigen Lösungsmittel dienen, und ist besonders da anzuwenden, wo sich die Flüssigkeiten nur langsam entmischen. Man kann dann abwechselnd mit Dampf und bis zur vollständigen Klärung der hierdurch vermischten Flüssigkeiten wieder mit konzentrierter Flüssigkeit extrahieren — durch abwechselndes Öffnen und Schliessen der Öffnung o mittels des im Rohrstutzen r_1 luftdicht verschiebbaren Korkes k. Bei geschlossener Öffnung o ist der Dampf gezwungen, den Weg durch die Flüssigkeit zu nehmen. Wird der Kork k etwas zurückgezogen und somit o geöffnet, dann geht der Dampf direkt zum Kühler und von da kondensiert ins Extraktionsgefäfs. Für solche Fälle, wobei Kork durchaus vermieden werden soll, kann man sich eines Apparates bedienen, bei welchem das Korkventil durch das in Fig. 2 dargestellte Quecksilberventil ersetzt ist.

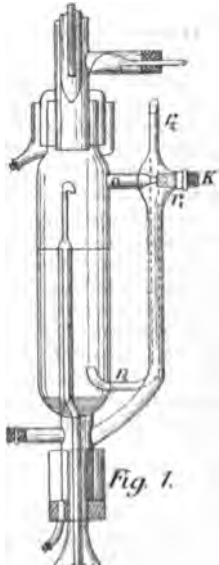


Fig. 1.

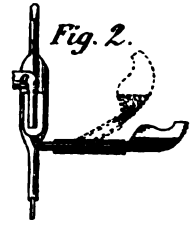


Fig. 2.

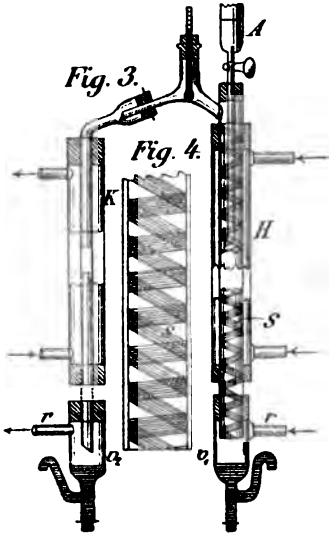
2. *Apparat zur fraktionierten Destillation.* Bei der jetzt gebräuchlichen Methode der fraktionierten Destillation wird das Flüssigkeitsgemisch durch eine Wärmequelle von unbestimmter hoher Temperatur zum Verdampfen gebracht. Man erhält dadurch bei steigendem Siedepunkte im Kochgefäfse ein Dampfgemisch von fortwährend variierender Zusammensetzung, welches durch teilweise Kondensation in Fraktionen von verschiedenem Kondensationspunkte zerlegt wird. Diese Trennung nun bietet den schwierigen Teil der Aufgabe, welche von jeder der bisher dafür vorgeschlagenen Vorrichtungen auf verschiedene Weise gelöst wird, so dafs man, je nach dem dabei verwandten

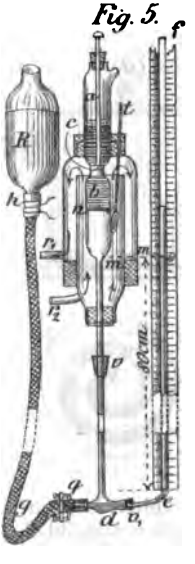
Dephlegmator und verschiedenen anderen begleitenden Umständen, sehr verschiedene Resultate erhält. Anders verhält es sich, wenn das betreffende Flüssigkeitsgemisch zum Zwecke der Verdampfung — nicht mit einem Male, sondern tropfenweise nach und nach — einer Wärmequelle von konstanter Temperatur, bei welcher nur ein Teil des Gemisches verdampfen kann, und unter sonst gleich bleibenden Verhältnissen, ausgesetzt wird. Unter diesen Umständen erhält man ein Destillat von konstanter Zusammensetzung, da von jedem Tropfen des Gemisches immer derselbe Anteil verdampft.

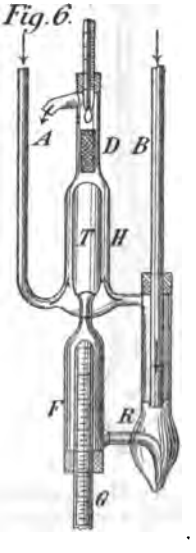
Wenn man nun zwei verschiedene Flüssigkeitsgemische nacheinander unter den gleichen Verhältnissen einer derartigen Behandlung unterwirft, so wird man zwei Destillate erhalten, die in Qualität und Quantität differieren nach Maßgabe der Zusammensetzung des ursprünglichen Gemisches, und somit einen Maßstab für die Beurteilung der Zusammensetzung dieser Gemische gewinnen.

Auf grund dieser Betrachtungen hat Vf. einen Apparat konstruiert, welcher den oben gestellten Forderungen entspricht und zunächst für die Wertprüfung des Petroleums bestimmt war, derselbe ist jedoch einer viel breiteren Anwendung fähig.

Als Verdampfungs-, resp. Siedegefäß, dient das Glasrohr *S* (Fig. 3), welches im Inneren mit einem spiralig gewundenen, schmalen Streifen eines Drahtgewebes bekleidet ist Fig. 4), und von außen mittels des Heizrohres *H* durch Dampfleitung auf eine konstante







Temperatur erhitzt und darin erhalten wird. Durch dieses Siederohr läßt man aus *A* die zu fraktionierende Flüssigkeit tropfenweise hindurchfließen, wobei ein Gemisch von gleichbleibender Zusammensetzung verdampft und überdestilliert.

Der Apparat läßt sich auf verschiedene Weise variieren und den jeweiligen Zwecken anpassen. Statt der Drahtnetzbekleidung im Siederohre kann man Glasperlen oder ein anderes Verteilungsmittel anwenden. Das Ideal wäre eine wendeltreppenartig gewundene Drahtnetzspirale. Der obere, als Dephlegmator dienende Teil des Rohres *S* kann beliebig verlängert — mit einer Heizeinrichtung von niedrigerer Temperatur als *H* umgeben, oder ohne Mantel der freiwilligen Abkühlung überlassen werden. Durch die Rohrstutzen *r* der Vorlagen v_1 und v_2 kann man einen Luft- oder Gasstrom leiten, um die Destillation zu beschleunigen oder die Dämpfe vor Oxydation zu schützen. Für die Destillation im Vakuum oder bei vermindertem Luftdrucke setzt man an Stelle der Vorlagen v_1 und v_2 starke Glasgefäße (event. graduierte Cylinder, Mischcylinder etc.), wovon das mit dem Kühler verbundene mit der Luftpumpe in Verbindung steht, event. unter Einschaltung eines Druckregulators. Unbrauchbar ist der Apparat nur da, wo die zu destillierende Flüssigkeit einen festen oder zähflüssigen Rückstand hinterläßt.

3. *Vaporimeter.* Dasselbe ist nach dem Prinzipe konstruiert, welches von URE angewendet wurde, um die Spannkraft der Dämpfe zu messen. Es besteht aus dem Barometer *b v d e f* (Fig. 5), dessen geschlossener Schenkel von dem Rohre *d v b* gebildet

wird. Dieser Schenkel besteht aus zwei Stücken, die bei v durch Glasschliff verbunden sind. Auch bei v_1 ist die Verbindung mit $e\,f$ durch einen Glasschliff hergestellt. Der obere Teil läuft in das Gefäfs b aus, welches oben durch das Ventil c geschlossen ist. Über diesem Ventile befindet sich noch das Gefäfs a, welches zur Aufnahme der zu prüfenden Flüssigkeit dient. b ist von einem doppelten Mantel umgeben, welcher durch Wasser- oder Dampfleitung auf konstante Temperatur gebracht werden kann. Der untere Teil des geschlossenen Schenkels endet in das T-Stück d, dessen Enden einerseits mit dem 160 cm langen Barometerrohre e, m, f, und andererseits mittels Kautschukschlauches mit dem Quecksilberreservoir R verbunden sind. An dem offenen Schenkel e, m, f ist eine Skala angebracht, deren Nullpunkt in gleicher Höhe mit der Marke m, des Rohres v, b liegt. Dieselbe ist von da aus nach oben und unten in Millimeter geteilt.

Die Handhabung des Apparates ist folgende: Nachdem die einzelnen Teile verbunden sind und R mit Quecksilber gefüllt ist, wird das Barometer bei geöffneten Ventilen c und q bis etwas über c mit Quecksilber gefüllt, darauf c geschlossen und die zu prüfende Flüssigkeit in a eingefüllt. Nunmehr wird durch Öffnen von c und Senken von R b zur Hälfte (bis zur Marke n) mit der Flüssigkeit gefüllt und c wieder geschlossen. Man gieſst dann etwas Quecksilber in a ein, um einen absolut dichten Verschluſs des Ventils zu sichern, schlieſst q und senkt R bis etwa 10 cm über d. Während nun b mit-

Fig. 7.

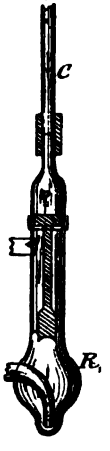


Fig. 8.

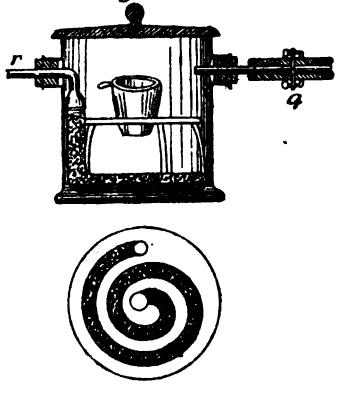
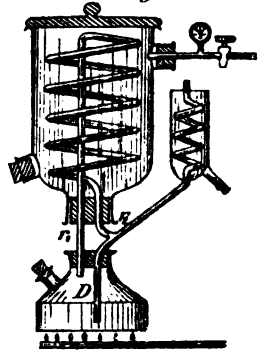


Fig. 9.



tels der Heizvorrichtung allmählich erwärmt wird, stellt man die Quecksilberoberfläche in b durch vorsichtiges Öffnen von q allmählich auf die Marke m ein, bis dieselbe, wenn die Temperatur konstant geworden ist, bei m feststeht. Nunmehr kann der Stand des Quecksilbers in $e\,f$ an der Skala abgelesen werden, welche Ziffer zum Barometerstande addiert oder von demselben subtrahiert (je nachdem die Temperatur von b über oder unter dem Siedepunkte der betreffenden Flüssigkeit liegt), die Spannung der Dämpfe in b bei der Temperatur, welche das Thermometer t zeigt, angiebt. Bei genauen Versuchen liest man die Differenz der Quecksilberhöhen im offenen und geschlossenen Schenkel mittels des Kathetometers ab.

Mittels dieses Vaporimeters kann die Tension von Dämpfen über und unter dem Siedepunkte der Flüssigkeit gemessen werden. Auch können absorbierte Gase vor dem Versuche aus der Flüssigkeit entfernt werden, indem man durch Senken von R bei geöffnetem Hahne q den Atmosphärendruck in b aufhebt, wodurch die absorbierten Gase ausgetrieben werden und sich über der Flüssigkeit in b ansammeln, wonach dieselben durch Heben von R und Öffnen von c aus b entfernt werden können. Diese beiden Umstände, verbunden mit einer bequemen Handhabung beim Einfüllen der Flüssigkeit, können dem Apparate als entschiedene Vorzüge vor dem GEISSLER'schen angerechnet werden und befähigen ihn zu genauen Messungen und zu ausgedehnterer Anwendung. Bei diesem Apparate, und noch mehr bei dem Destillationsapparate wird es oftmals wünschenswert erscheinen, die Temperatur der Wärmequelle während des Versuches zu verändern. Dafür kann die von FREDERICK D. BROWN (**13.** 102) beschriebene Vorrichtung dienen oder auch, wenn es sich um Temperaturen unter 100° handelt, die für diesen Zweck konstruierte:

4. *Konstant temperierte Wasserleitung* (Fig. 6 u. 7.) Bei Fig. 6 (vor. S.) läfst man

durch Rohr *A* in gleichmäfsigem (durch einen Hahn regulierten) Strome kaltes Wasser eintreten, während durch Rohr *B* heifses Wasser zugeführt wird, sobald durch die Abkühlung des Luftgefäfses *T* die Quecksilberoberfläche in *R* so weit gesunken ist, dafs die Öffnung von *B* frei wird. Durch Verschieben des mit einer Papierskala versehenen Glasrohres *G* wird dieser Zufluſs in gewünschter Weise verstärkt oder vermindert. Bei *D* ist eine Rolle von Drahtgewebe eingesetzt, die zur Ausgleichung der Temperaturschwankungen dient, resp. die gleichmäfsige Mischung von warmem und kaltem Wasser befördert. Wenn an Stelle des Rohres *B* das in Fig. 7 dargestellte Schwimmerventil in die obere Öffnung von *R* eingesetzt wird, dann wird die Anordnung des Apparates umgekehrt. Man läfst dann heifses Wasser in gleichmäfsigem Strome durch *A* eintreten, während durch das Schwimmerventil *v* kaltes Wasser zufliefst, wenn das Ventil durch Ausdehnung der in *T* befindlichen Luft mit der Quecksilberoberfläche in R_1 gehoben wird. Derartige Wasserleitungen von konstanter Temperatur werden auch für andere, als die oben genannten Zwecke im Laboratorium öfters Anwendung finden können.

5. *Exsiccator.* Statt des gewöhnlichen Chlorcalciumexsiccators mit luftdichtem Abschlusse bedient sich Vf. schon seit geraumer Zeit des in Fig. 8 (vor. S.) skizzierten Apparates. Derselbe hat oben seitwärts zwei Tubulaturen, in deren einer ein Glasrohr befestigt ist, welches im Innern knieförmig nach unten gebogen ist und in eine flach auf

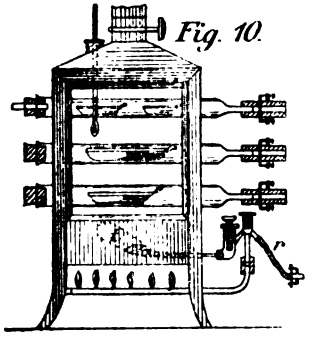


Fig. 10.

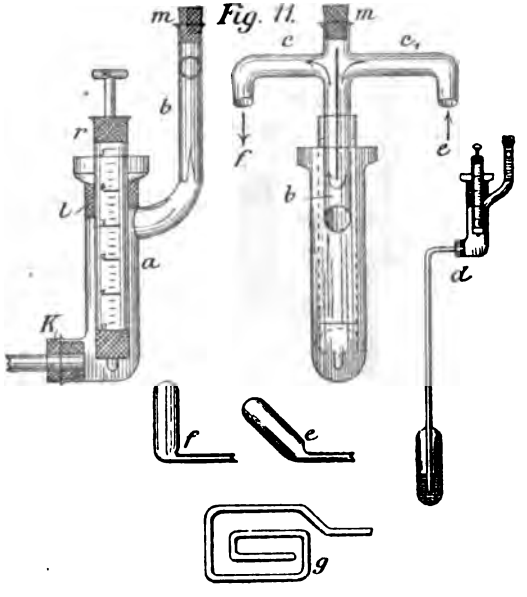
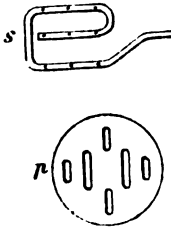


Fig. 11.



dem Boden liegende, mit Glasperlen gefüllte Spirale endet. Auf den Boden des Exsiccators gieſst man so viel konzentrierte Schwefelsäure, dafs die Schlange zu drei Viertel ihres Querschnittes gefüllt ist. Durch den zweiten Tubulus kann man eventuell Luft saugen oder bei geöffnetem Quetschhahne *q* durch *r* Wasserstoffgas hindurchleiten.

Auch kann der Exsiccator mit Hilfe dieser Öffnungen evakuiert werden. Ist *q* geschlossen, dann wirkt der Exsiccator wie ein Glockenexsiccator mit Schwefelsäureaufsatz, und ist dabei handlicher. Die groſsen Vorteile, welche die Anwendung der Luftpumpe bei der Operation des Trocknens gewährt, machen geeignete heizbare Vakuumexsiccatoren zu einem wahren Bedürfnisse im analytischen Laboratorium, und doch sind sie noch nicht überall im Gebrauche, vielfach wegen der Kostspieligkeit der betreffenden Apparate. Vf. hofft, daher einem allgemein empfundenen Bedürfnisse entgegenzukommen mit der Beschreibung zweier Apparate, die mit geringen Kosten, event. im Laboratorium selbst hergestellt werden können.

Fig. 9 (vor. S.) zeigt einen solchen Vakuumexsiccator für gröfsere Gegenstände, Warenproben, Rübenschnitzel etc. Er besteht aus einer Glasglocke mit aufgeschliffenem Deckel und drei Öffnungen. Durch die unterste Öffnung gehen die Enden der Heizschlange, welche aus einem gewöhnlichen dünnen kupfernen Gasleitungsrohre gefertigt ist und von dem in *D*

entwickelten Dampfe durchströmt wird. Die beiden seitlichen Öffnungen dienen zum Evakuieren und resp. zum Durchleiten trockener Luft oder anderer Gase. Der Apparat leistet dasselbe wie der SCHEIBLER'sche und hat den Vorteil, viel wohlfeiler und durchsichtig zu sein. In Fig. 10 (vor. S.) ist ein heizbarer Vakuumexsiccatur für kleinere Objekte dargestellt. In dem doppelwandigen, an den Längsseiten mit Glasscheiben versehenen Trockenkasten liegen sechs Glasröhren, in welche die zu trocknenden Proben in Schiffchen eingesetzt werden können, nachdem dieselben, resp. bei Flüssigkeiten wie Wein, Bier, Milch etc. auf dem Wasserbade eingedampft worden sind, wobei man sich einer mit entsprechenden Ausschnitten versehenen Platte als Deckel für das Wasserbad bedienen kann (siehe *p* Fig. 10). Die Röhren können durch Verbindung mit der Luftpumpe evakuiert und mittels der Heizeinrichtung auf eine beliebige konstante Temperatur erwärmt werden. Die Heizvorrichtung besteht aus der Heizschlange *s* und dem Thermoregulator *r*. Die Heizschlangen stellt man aus dem erwähnten kupfernen Gasleitungsrohre auf folgende Weise her. Das Rohr wird heifs gebogen und am Ende verschlossen, die Stellen, an welchen man eine Flammenöffnung anbringen will, mit der Feile dünn gefeilt und danach mit einer mittelstarken Nähnadel vorsichtig durchbohrt. Man erhält auf diese Weise ganz gleichmäfsig lange, dünne Flämmchen, welche sich bei verminderter Gaszufuhr gleichmäfsig verkleinern. Sind die Öffnungen über $^1/_2$ mm weit, wie gewöhnlich bei solchen Heiz-

Fig. 12.

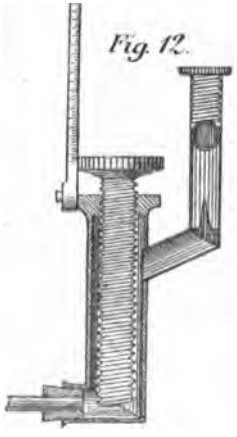
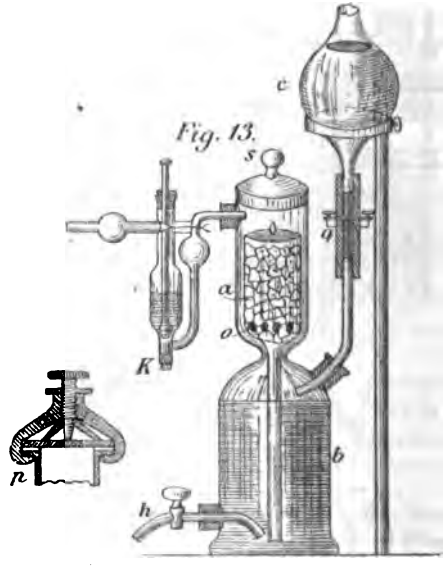


Fig. 13.

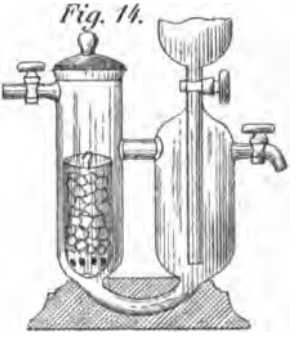


schlangen, dann verlöschen die letzten Flämmchen am Ende des Rohres bei verminderter Gaszufuhr leicht und heizen nicht gleichmäfsig.

6. Der *Thermoregulatur* ist nach dem Prinzip des altbekannten Quecksilberregulators konstruiert, besitzt jedoch vor den vielen bisher beschriebenen Formen desselben einige Vorzüge und Neuerungen, die ihm hoffentlich die Existenzberechtigung erwerben werden. Bei Fig. 10 ist *t* ein mit Luft gefülltes Glasgefäfs, welches mit dem in Fig. 11 (vor. S.) dargestellten Teile durch einen Kork verbunden ist. Dasselbe kann je nach dem Zwecke, dem der Regulator dienen soll, jede beliebige Form haben und anstatt mit Luft auch mit Quecksilber oder einer anderen Flüssigkeit gefüllt sein. Der in Fig. 11 dargestellte Teil besteht aus dem Glasrohre *a*, welches oben etwas erweitert und durch die Reguliervorrichtung *r* geschlossen ist. Seitwärts zweigt sich das stumpfwinklig aufwärts gebogene T-förmige Rohr *b*, *c*, c_1 ab. Dasselbe ist oben durch einen Kork geschlossen und der Länge nach durch eine Scheidewand in zwei Teile geteilt. Die Scheidewand besteht aus einem eingekitteten Streifchen Kartonpapier und trägt unten einen scharfwinklig eingeschnittenen Schlitz. Sie läfst oben zwischen sich und Kork *m* einen kleinen Zwischenraum zur Speisung der Hilfsflamme. *r* besteht aus einer Glasröhre mit eingelegter Papierskala, an beiden Enden durch Korke geschlossen, die von dem zur feineren Einstellung dienenden Eisenstäbchen durchbohrt werden. Beim Gebrauch des Apparates verfährt man wie folgt:

Nachdem das Gefäfs *t* bei *k* fest eingesetzt ist, wird dasselbe durch die Heizvorrichtung auf die höchste Temperatur gebracht, die man dem betreffenden Apparate geben will. Darauf wird die Reguliervorrichtung *r* aus *a* herausgezogen und *a* bis an den Kork *l* mit Quecksilber gefüllt, und darauf *r* wieder durch *l* so tief eingesetzt, bis das Quecksilber in *b* eben über den Schlitz der Scheidewand gestiegen ist. Nun ist der Regulator zum Gebrauche fertig. Rohr *c* und c_1 werden nun einerseits mit dem Gaszuleitungsrohre und andererseits mit der Heizschlange verbunden, worauf man den Regulator in Thätigkeit setzen kann. Man hat nunmehr nur noch die den Teilstrichen auf *r* entsprechenden Temperaturen festzustellen und in einer kleinen Tabelle zu notieren, um den Apparat jederzeit zum Gebrauche fertig zu finden.

Fig. 14.



Die Neuerungen an dem Apparate, gegenüber früheren, sind in kurzem folgende:

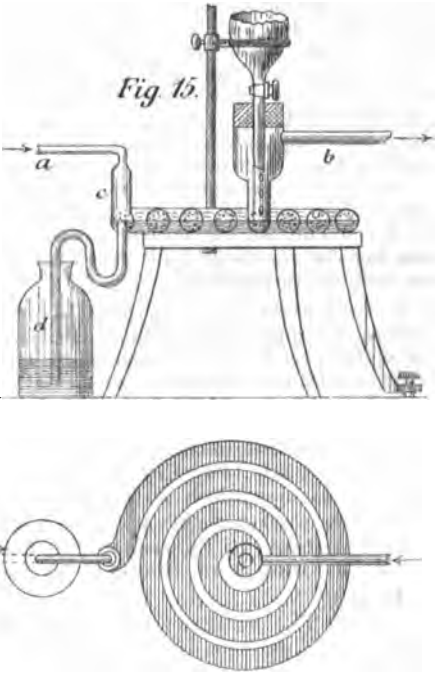
a. Die Anwendung einer Scheidewand anstatt zweier ineinander geschobener Röhren. Dieselbe gestattet mittels des Korkes *m* eine Regulierung der Hilfsflamme und sichert einen allmählichen und ganz exakten Abschluſs der Gaszufuhr.

b. Eine von den Gasschläuchen unabhängige Reguliervorrichtung, welche sich leicht und genau einstellen läſst.

c. Die Trennung der beiden Hauptteile des Apparates in zwei gesonderte Stücke, wodurch die Anwendbarkeit ausgedehnt und erleichtert wird.

d. Die Möglichkeit, den Regulator auch bei Temperaturen über dem Siedepunkte des Quecksilbers zu gebrauchen.

Fig. 15.



e. Und das ist das Haupterfordernis für eine zufriedenstellende Wirkung in gröſseren Gefäſsen, wie Trockenkästen etc., die Anbringung des Gefäſses *t* nicht im oberen Teile des Trockenkastens, sondern am Boden, also dicht über der Wärmequelle. Dadurch wird die Wirkung der Heizvorrichtung sehr rasch auf das Luftgefäſs übertragen, wodurch in Verbindung mit dem allmählichen Abschlusse der Gaszufuhr eine beinahe kontinuierliche Regulierung erfolgt, und nicht eine in groſsen Pausen intermittierende, wie im anderen Falle. Das Quecksilber stellt sich nach zwei bis dreimaligem Schwanken so fest ein, daſs das Oscillieren der Flamme mit dem Auge kaum wahrzunehmen ist. Nicht zu übersehen ist dabei, daſs das Luftgefäſs t, sowie auch die Heizvorrichtung (wozu Vf. ausschlieſsalich die beschriebene Heizschlange empfehlen möchte) unverrückbar fest an dem Trockenkasten befestigt sein müssen, wenn man bei gleicher Einstellung immer dieselbe Temperatur haben will. Ist diesen Bedingungen genügt, dann wird man durch den Apparat nie im Stiche gelassen werden und eine Konstanz im Trockenkasten bis auf $\pm 1^0$ erzielen. Vf. hat einen derartigen Apparat seit drei Jahren im Gebrauche und kann ihn also als praktisch erprobt erklären.

Fig. 12 (vor. S.) stellt eine Ausführung des Apparates in Metall dar und Fig. 11 *d*, *e*, *f* Luftgefäſse verschiedener Form, worunter *d* eine für Wasserbäder, Ölbäder etc. geeignete.

Für Temperaturen über dem Siedepunkte des Quecksilbers müssen die in diesem Falle zweckmäſsig aus Metall — Eisen, Nickel oder Platina — gefertigten Luftthermometer so geformt und angebracht sein, daſs durch die Erhitzung der Gefäſse das darin

befindliche Quecksilber vollständig in den kälteren Teil des Verbindungsrohres hinausgedrängt wird. Die Gefäfse dürfen dabei nicht erheblich gröfser sein, als das Rohr *a* Fig. 11, damit bei der Abkühlung des Apparates nach dem Gebrauche nicht Gas aus *a* in *t* eindringen kann.

Fig. 11 *g* ist ein mit Quecksilber gefülltes Eisenrohr für nicht zu hohe Temperaturen, und für den Fall, dafs man vom Barometerstande unabhängig sein will, was bei Anwendung von Luftgefäfsen natürlich nicht der Fall ist. Von der Temperatur der Aufsenluft bleibt der Apparat auch etwas abhängig, doch ist diese Einwirkung im Laboratorium verschwindend klein.

7. *Apparat zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff und anderen Gasen.* Einer der gröfsten Fehler bei den gebräuchlichen Apparaten dieser Art ist die Schwierigkeit, dieselben ohne gröfsere Umstände und während des Gebrauches frisch füllen zu können. Dieser Forderung sucht der in Fig. 13 (vor. S.) dargestellte Apparat gerecht zu werden, und zwar durch die folgende Einrichtung. Die zur Gasentwicklung dienende feste Substanz befindet sich in dem Trichterrohre *a*, dessen dünnes Ende bis beinahe auf den Boden von *b* reicht, und welches bei *o* mehrere Öffnungen besitzt, durch welche die verdünnte Säure eintreten kann.

Die Salzlösung fliefst durch *r* auf den Boden von *b*, während aus *b* und *c* frische Säure durch die Öffnungen bei *o* zuströmt. Ist der gröfste Teil der Säure in *b* gesättigt, dann kann man dieselbe aus *h* ablassen, während in *c* frische Säure nachgefüllt wird. So kann man mit 200 g Marmor in ununterbrochenem Strome ca. 40 l Kohlensäure entwickeln. Ist die feste Substanz auch verzehrt, dann schliefst man das Ventil der Waschflasche, öffnet den Stopfen *s*, hebt das Trichterrohr *a* heraus und setzt es frisch gefüllt wieder ein. Wenn man nun *s* wieder geschlossen hat und den unteren Kork *k* der Waschflasche so weit lüftet, dafs eine ruhige Gasentwicklung stattfindet, so füllt sich *a* wieder mit reinem luftfreiem Gase und man kann dann, nach Befestigung des Korkes *k*, durch Öffnen des Ventils der Waschflasche die Gasentwicklung, resp. Einleitung wieder fortsetzen. Der Vorrat des Apparates ist also in der That unerschöpflich. Ist der Apparat aufser Thätigkeit, dann wird der Hahn *q* geschlossen. In Laboratorien, wo wenig mit Gasen gearbeitet wird, genügt ein solcher Apparat, da man ihn nur durch Einsetzen eines anderen Trichtergefäfses direkt für jede gewünschte Gasentwicklung fertig stellen kann. Der Stopfen *s* ist ein mit einem Kautschukbande umspannter Glasstopfen, statt desselben kann auch der Glasplattenverschlufs *p* dienen.

Bei der Entwicklung von Salzsäuregas aus Salmiakstücken und konzentrierter Schwefelsäure ist die entstehende Salzlösung spezifisch leichter als die Schwefelsäure. Für diesen Fall ist daher eine andere Konstruktion angezeigt. Fig. 14 (vor. S.) zeigt einen Apparat für diesen Fall. Derselbe besteht nur aus Glas und ist aus der Zeichnung ohne weiteres verständlich.

8. *Trockenrohr für Gase* (Fig. 15 vor. S.). Dasselbe besteht aus einer auf einem Dreifufse horizontal eingestellten Glasröhrenspirale, welche in der Richtung *a*, *c*, *b* von dem zu trocknenden Gase durchströmt wird, während sie zu ein halb ihres Querschnitts mit Schwefelsäure oder dergl. gefüllt ist. Während des Gebrauches kann man frische Säure zutropfen lassen, die dann, den Apparat langsam durchströmend, bei *c* nach *d* abfliefst. Der Apparat kann auch zur Absorption eines Gases durch Wasser, z. B. zur Darstellung von Schwefelwasserstoffwasser, gebraucht werden. Er wirkt kontinuierlich und sehr energisch. Zur Erhöhung der Wirkung kann die Spirale mit Glasperlen gefüllt werden, es ist dies jedoch bei genügender Länge unnötig.

Die hier beschriebenen Apparate können in zweckentsprechender Ausführung von Dr. Robert Muencne, Luisenstrafse 58, Berlin NW. bezogen werden. (Ztschr. anal. Chem. **24**. 202–16. Mitte April. [10. Jan.] Nymwegen.)

Robert, *Nachweis von Eiweifs im Harn.* Ein Gemisch von 1 Tl. starker Salpetersäure und 5 Tln. gesättigter Lösung von Magnesiumsulfat wird vom Vf. als vorzügliches Reagens auf Eiweifs im Harn vorgeschlagen. Als Vorzüge werden hervorgehoben, dafs die Lösung klar ist, nicht raucht, die Finger nicht beschmutzt oder verbrennt, infolge des hohen spezifischen Gewichtes schnell durch den Harn zu Boden sinkt, prompt und genau das Albumin, Mucin und Pepton nachweist, den Farbstoff des Harns wenig verändert und keine Gasentwicklung, infolge der Zerstörung der Harnsäure, verursacht. (The med. Chronicle; Pharm. Ztschr. f. Russl. **24**. 155–56.)

J. Howard Wainwright, *Bestimmung des Morphins im Opium.* (Journ. Amer. Chem. Soc. **7**. 45–46.)

Ad. Wagner, *Nachweis von Verfälschungen der Butter.* Vf. kommt zunächst nach Betrachtung der bisher üblichen Butteruntersuchungsmethoden zu dem Schlusse, dafs von

denselben keine den zu stellenden Anforderungen völlig genüge. Teils lassen dieselben bei Gemengen von Kunstnaturbutter überhaupt im Stiche, teils sind sie, wie die sonst vorzügliche REICHERT'sche Probe, zu umständlich und erfordern komplizierte chemische Apparate. Einzig die mikroskopische Untersuchung mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes hält der Vf. für verhältnismäfsig einfach und sicher. Doch erfordert auch diese geübte Beobachter und ist für Zwecke der Marktkontrolle kaum verwendbar. Vf. hat daher eine neue Methode ausgearbeitet, welche allen Anforderungen zu genügen scheint. Die Idee des neuen Verfahrens ist die, dafs Butterfett viel leichter Emulsionen bildet, wie andere, bereits geschmolzen gewesene Fette. Erhitzt man daher Butter mit Wasser auf eine wenig über ihrem Schmelzpunkte liegende Temperatur und unterwirft das Fett einem Schlämmprozefs, so wird das reine Butterfett als Emulsion mit dem abfliefsenden Wasser entfernt, während fremde Fette sich geschmolzen an der Oberfläche in Tropfen- oder Augenform abscheiden. Die Probe nimmt Vf. in der Weise vor, dafs er ca. 0,6 g Butter im Reagensglas mit 12 ccm Wasser und zwei Tropfen zweiprozentiger Natronlauge kräftig umschüttelt und dann im Wasserbade auf genau 37° erhitzt. Darauf bringt man die Emulsion unter Nachspülen mit Wasser von 37° auf einen Glastrichter, dessen untere Öffnung durch einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn verschlossen ist. Man läfst nun unten von Zeit zu Zeit Wasser abfliefsen und füllt zugleich mit Wasser von 37° nach. Sobald das Wasser klar abläuft, beendet man die Schlämmoperation und läfst das Wasser vorsichtig ganz abfliefsen. Nach der Abkühlung des Trichters zeigen sich bei reiner Butter die Wände mit einer feinverteilten käsigen Masse bedeckt, während ein Zusatz von ein Viertel Kunstbutter sich durch Fetttröpfchen verrät, die auch schon während des Spülens auf der Oberfläche des Wassers zu erkennen sind. Auf diesem Wege gelang es dem Vf., die ihm unbekannte Zusammensetzung einer Anzahl reiner und gefälschter Buttersorten richtig zu erkennen. Nur bei frischer Grasbutter, welche sehr leicht schmelzbar ist, können Irrtümer vorkommen. Hier aber hat man in der Farbe ein gutes Mittel, Verfälschungen zu entdecken. Erhitzt man 2 g im Reagensglase mit dem gleichen Volum Alkohol auf den Kochpunkte des letzteren, so zeigt sich bei der natürlichen Grasbutter nur der Alkohol gefärbt, während künstliche Butterfarben sich auf den Alkohol und das geschmolzene Fett gleichmäfsig verteilen. Diese Methode scheint in der That leicht auszuführen und, da sie sich auf die nie zu beseitigenden Strukturunterschiede der Natur- und Kunstbutter stützt, auch sicher zu sein. (Milchzeitung; Pharm. C.-H. **26.** 190—91.)

8. Technische Chemie.

Denkschrift über die vergleichende Prüfung verschiedener Verfahren zur Reinigung der Abflüsse aus Rohzuckerfabriken. I. System ELSÄSSER; II. Verfahren von A. MÜLLER-SCHWEDER; III. Verfahren von W. KNAUER (**80.** 144); IV. Verfahren auf der Zuckerfabrik Stöbnitz nnd Körbisdorf.

Gutachten von Prof. COHN, DEGENER und MAERCKER, und der Königl. techn. Deputation für Gewerbe. (Ver. d. Verh. zur Beförder. d. Gewerbfleifses 1884. 381—419; SCHEIBLER's N. Z. **14.** 119 -27. 132 -40.)

W. Fleischmann und **J. Berendes**, *Beobachtungen über den Zentrifugenbetrieb in der Milchwirtschaft.* (L.-V.-St. **31.** 361—89.)

L. C. Levoir, *Über die Erhärtung und den chemischen Wert der Cemente.* Man kann den Mörtel in drei Kategorien teilen: 1. Solche, welche zur Erhärtung nur Luft und Zeit bedürfen und sich nach längerer Zeit in Wasser lösen; 2. solche, die bald erhärten, Wasser und Luft binden und sich im Wasser niemals lösen (hydraulische Mörtel); 3. solche, welche nur bei Rotglühhitze erhärten und unterhalb dieser Temperatur keine Adhäsion besitzen.

In der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich der Vf. nur mit den hydraulischen Cementen. Ein guter Cement (Portlandcement) erhärtet auch, wenn man an Stelle von Wasser eine gesättigte Lösung von Chlorcalcium nimmt. Diese Thatsache scheint mit der Bedeutung in Widerspruch zu stehen, welche FREMY den bei der Kalcination gebildeten Aluminaten beilegt. Sie beweist zugleich, dafs die Aluminium- oder Alkalisilikate nicht die Träger der Erhärtung sind, denn diese werden durch das Chlorcalcium direkt zersetzt. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **4.** 55—57. Delft.)

Hans Vogel, *Ein gerichtliches Gutachten über die Anwendung von Salicylsäure in der Brautechnik.* (Rep. anal. Chem. **5.** 137—49.)

A. Arnruni und **H. Traube**, *Über die Derivate des Chinolins und Lepidins.* (Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **4.** 61—64.)

A. Stutzer, *Englisch-amerikanische Fleischpräparate.*

	Wasser	Organische Substanz	Salze	Die organische Substanz enthält:					
				Stickstoff in Form von Eiweifs leicht verdaulich	Entsprechend Eiweifs	Stickstoff in Form von Pepton	Entsprechend Pepton	Stickstoff in Form von Eiweifs, nicht verdaul.	Stickstoff in Form von Fleischbasen (Kreatin, Karnin etc.
1. KEMMERICH'S Fleischextrakt	p. c. 20,95	p. c. 60,81	p. c. 18,24	p. c. 1,258	p. c. 7,86	p. c. 2,308	p. c. 14,42	p. c. —	p. c. 6,167
2. LIEBIG'S Fleischextrakt	19,33	57,52	23,25	0,848	5,30	0,284	1,77	—	7,782
3. MURDOCK'S liquid food	83,61	15,83	0,56	2,066	12,91	0,037	0,23	—	0,187
4. VALENTINE'S meat juice	59,07	29,41	11,52	0,292	1,82	0,760	4,75	—	1,448.
5. JOHNSTON'S fluid beef	49,49	45,32	5,19	2,824	17,65	2,837	17,73	0,148	1,394
6. BENGER'S peptonised beef jelly	89,68	9,43	0,89	0,386	2,41	0,741	4,63	—	0,422
7. SAVORY u. MOORE'S fluid beef	27,01	60,89	12,10	0,869	5,43	5,43	2,66	—	7,472
8. BRAND und Co. essence of beef	89,19	9,50	1,31	0,360	2,25	2,25	6,05	—	0,154
9. CARNICK'S beef peptonoids	6,75	87,57	5,50	9,060	56,62	56,62	6,93	0,220	0,100

Die Salze enthalten:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	
6,56	7,83	0,10	3,76	1,91	0,30	1,49	0,19	1,27	p. c. Phosphorsäure
8,30	10,18	0,17	5,11	1,72	0,53	4,20	0,20	1,33	p. c. Kali
0,85	0,84	0,05	0,05	0,84	0,16	2,67	0,06	1,41	p. c. Chlor.

MURDOCK'S *liquid food* (extract of beef, mutton and fruids) fabriziert in Boston, soll angeblich, wie auf den Prospekten bemerkt, 13½ p. c. lösliches Eiweifs enthalten, welche Angabe Vf. vollständig bestätigt gefunden hat. Der Geruch der 8,3 p. c. enthaltenden Flüssigkeit war nach dem Öffnen der Flasche nicht angenehm und schien eine teilweise Zersetzung des Inhaltes der Flasche eingetreten zu sein. Die Fabrikation solcher flüssigen Extrakte, welche, namentlich wenn sie Fruchtsäfte enthalten, zur Gärung geneigt sind, ist nicht zu empfehlen, und sind nicht flüssige oder trockne Präparate den flüssigen entschieden vorzuziehen. VALENTINE'S *meat juice* von Valentine, Richmond (Virginia) ist ebenfalls eine Flüssigkeit, welche die Bestandteile des Fleischsaftes (Kreatin, Kali, Phosphorsäure etc.) neben geringen Mengen Eiweifs und Pepton enthält. JOHNSTON'S *fluid beef*, in Canada fabriziert, gehört hinsichtlich seines Gehaltes an Pepton und verdaulichem Eiweifs zu den besseren Extrakten, jedoch ist der Wassergehalt desselben, fast 50 p. c. betragend, recht hoch. Noch mehr Wasser ist in BENGER'S und BRAND'S Präparaten vorhanden, ersteres in Manchester, letzteres in London fabriziert. Das *fluid meat* von SAVORY und MOORE in London ist vermutlich mit Chlorwasserstoff hergestellt, um das Fleisch zu peptonisieren, und nachher die Säure mit Natriumcarbonat neutralisiert. Bei dieser Peptonisierung mit Säure scheint eine zu tief eingreifende Einwirkung stattgefunden zu haben, indem das Pepton in einfache zusammengesetzte Substanzen sich gröfstenteils zerlegte, von denen als wahrscheinlich anzunehmen ist, dafs sie nicht den völlig gleichen Nährwert wie Pepton besitzen. Wesentlich verschieden von den vorher genannten Präparaten sind CARNRICK'S *beef peptonoids*, von REED und CARNRICK in New-York. Das Präparat ist ein sehr feines, trocknes Pulver, hergestellt aus Rindfleisch, Weizenkleber und eingedunsteter Milch. Das verwendete Gluteïn ist sorgfältig von anderen organischen Stoffen des Weizens getrennt, und beträgt die Menge des Stärkemehls in dem Präparat nur 2,25 p. c. der Cellulose 0,25 p. c.

Einen Überblick über den Nährwert der obigen Präparate dürfte man am besten dadurch erhalten, daſs man die Mengen des leicht verdaulichen Eiweiſses und Peptons bei den verschiedenen Präparaten vergleicht. Das nahrhafteste Untersuchungsobjekt war CARNRICK's *beef peptonoids*, und sind in 100 Gewichtsteilen desselben ebensoviel Eiweiſs + Pepton enthalten, wie in:

178 Tln.	JOHNSTON's fluid beef	764 Tln.	SAVORY und MOORES fluid meat
285 „	KEMMERICH's Fleischextrakt	898 „	LIEBIG's Fleischextrakt
483 „	MURDOCK's liquid food	902 „	BENGER's peptonised fluiders
765 „	BRAND and Co. essence etc.	966 „	VALENTINE's mead juice

CARNRICK's Präparat enthielt neben den stickstoffhaltigen Stoffen nach 10,67 p. c. Fett und 10,02 p. c. lösliche stickstofffreie Stoffe (Dextrin und Zucker).

Ordnet man die Präparate nach dem Gehalte an Fleischbasen, so findet man, daſs 100 Gewichtsteile LIEBIG's Fleischextrakt die gleiche Menge Stickstoff enthalten, wie:

126 Tle.	KEMMERICH's Fleischextrakt
537 „	VALENTINE's meat juice
558 „	JOHNSTON's fluid meat
1844 „	BENGER's peptonised beef jeley
4161 „	MURDOCK's liquid food
5053 „	BRAND's essence of beef
7782 „	CARNRICK's beef peptonoids.

(Berlin. klin. Wochenschr. **22**. 235—36. 13. Apr. Bonn.)

Scheurer-Kestner, *Verbrennungswärme der Steinkohle von Bonchamp.* (C. r. **100**. 908—910. [30.*] März.)

Kleine Mitteilungen.

Apparat zur Erzeugung flüssiger Kohlensäure, von H. und J. BEINS. Die Kohlensäure wird durch Erhitzen von Natriumdicarbonat dargestellt, wozu starkwandige Retorten dienen, und verflüssigt sich durch ihren eigenen Druck. (D. P.; Pol. J. **256**. 36—37.)

Mattfirnis zum Schreiben auf Glas. Die Zusammensetzung dieses Firnis ist folgende: 50 Tle. Sandarak und 30 Tle. Mastix werden in 500 Tln. Äther gelöst und dieser Lösung so lange kleine Mengen Benzin zugesetzt, bis der Lack, auf Glas ausgegossen, zu einer matten, dem geraubten Glase ähnlich sehenden Schicht eintrocknet. Dieses Firnisses kann man sich auch zum Auftragen auf jene Fensterscheiben bedienen, welche dem Lichte Durchgang, aber dem Auge keinen Einblick gewähren sollen. Für diesen Fall empfiehlt es sich, um einer auf solche Weise mattierten Glastafel ein noch gleichmäſsigeres Aussehen zu geben, einen feinen Sprühregen von Petroleum mit einem Zerstäuber darauf zu bringen und diesen mittels eines leichten Stoffes nach alten Richtungen hin gleichmäſsig zu verteilen. Will man den Firnis zum Signieren von Glasgefäſsen benutzen, so trägt man ihn auf die betreffende Stelle auf und kann dann, sobald er trocken ist, sogleich mit Tinte oder Stift darauf schreiben. (Leitmeritzer Rundschau; Pol. Notiz-Bl. **40**. 89.)

Schutz für Metalloberflächen, von H. BORNTRÄGER. Da die verzinnten Blechdosen, welche für manche Fabrikate als Musterschachteln dienen, von den in ihnen befindlichen Körpern oft mehr oder weniger angegriffen werden, hat man vorgeschlagen, die Dosen im Inneren mit einem gefärbten Schellackfirnisse zu überziehen. Als solchen, wie überhaupt als Schutzfirnis für Metalle, wie Zink, Zinn, Messing etc. gegen saure Salze, empfiehlt Vf. ein rasch trocknendes Mittel, welches nach folgendem Verfahren bereitet wird: Man hängt in einem Flortuche mit möglichst weiten Maschen 90 g feinen Rubinschellack in einen Liter starken Weingeist, bedeckt das Gefäſs, welches am zweckmäſsigsten die Form eines weiten Cylinders hat, mit einer Glasplatte zur Verhütung der Verdunstung des Weingeistes und läſst 24 Stunden ruhig stehen. Nach dieser Zeit ist der Schellack gelöst; war derselbe nicht rein, so filtriert man ihn mittels eines Faltenfilters aus Filtrierpapier, indem man zur Förderung der Filtration das Gefäſs in eine Kältemischung stellt, so daſs die Lösung wärmer ist, als das Gefäſs, welches das Filtrat auf-

nimmt. Das Filtrat vermischt man mit 300 ccm Benzin oder Petroleum, schüttelt stark um und versetzt es dann mit einigen Stücken Anilinviolett zur Färbung. Will man einen Angriff des Schellacks auf die Metalle selbst verhüten, so setzt man vor dem Filtrieren einige Tropfen Ammoniak hinzu. (Chem.-techn. Centralanz.; Pol.-Notizbl. **40**. 89.)

Verbesserter Klebgummi, Man setzt zu 2 g krystallisierter schwefelsaurer Thonerde, in 20 g Wasser gelöst, 250 g konzentrierter Gummilösung (2 g in 5 g Wasser.) Alaun statt Thonerdesulfat verwendet, erfüllt dieselbe Aufgabe, doch weniger genügend. Die gewöhnlichen, wenn auch stark konzentrierten Lösungen des arabischen Gummis versagen den Dienst unter vielen Verhältnissen. Sie durchnässen Druckbogen oder zu schwach geleimtes Papier, ohne zu kleben; sie erlauben nicht, Pappe auf Pappe, Holz auf Holz zu befestigen oder als Unterlage Metallflächen zu benutzen, geschweige denn Glas, Porzellan, Thon etc. zu kitten. Obiger Zusatz soll genügen, um der konzentrierten Gummilösung alle diese Eigenschaften zu erteilen. (Pharm. Centralh.; Pol. Notizbl. **40**. 89—90.)

Darstellung von Aluminium, von TUERSON FOOTE. Man bereitet in zwei Retorten einerseits Natrium-, und andererseits Aluminiumchloriddämpfe. Diese läfst man in Gasform aufeinander wirken, wobei sich Aluminium und Chlornatrium bildet. Als Ausgangsmaterial empfiehlt sich der Bauxit. Das Mineral wird geglüht, gepulvert, mit 50 p. c. Chlornatrium und 50 p. c. Kohle gemischt, die Masse angefeuchtet, zu Briquettes geformt und letztere nach dem Trocknen im Chlorstrome geglüht, wobei sich Aluminiumnatriumchlorid bildet. (Monit. scient.; Journ. Pharm. Chim. [5.] **11**. 433.)

Apparat zum Mischen der Gase in den Bleikammern, von J. THYSS. (D. P.) Der Vf, stellt in der Kammer zu diesem Zwecke eine grofse Anzahl durchlöcherter Bleiplatten auf, welche durch Bleirahmen in einer Entfernung von 45 cm voneinander gehalten werden (Pol. J. **256**. 75.)

Inhalt: Arzruni, A., und H. Traube, Derivate des Chinolins und Lepidins 413. — Beins, H. u. J., App. zur Erzeugung flüss. Kohlens. 415. — Biedert, F., Gegen HOPPE-SEYLER, Trennung des Caseins vom Albumin in der menschl. Milch 403. — Bornträger, H., Schutz für Metalloberflächen 415. — Bonnier, G., und L. Mangin, Veränderung der Respiration mit der Entwickl. der Gewächse 401. — Cohn, Degener und Märcker, Reinigung der Abflüsse aus Zuckerfabriken 413. — Dieulafait, Vulkan. Ursprung der Borsäure 406. — Eugling, W., Casein in der Kuhmilch und Labfermentwirkung 403. — Fleischmann, W., und J. Berendes, Zentrifugenbetrieb in der Milchwirtschaft 413. — Flückiger, M., Kupferoxyd reduzierende Subst. im menschl. Harn 402. — Foote, T., Darst. von Aluminium 416. — Frankland, E., Chem. Zersetz. in Beziehung zu den Mikroorganismen 401. — Goldmann, E., Schicksal des Cyeteins und Entstehung der Schwefels. im Tierkörper 404. — Hornberger, H., Gehalt und Zunahme der Sinapis alba an Trockensubstanz 401. — Jugenkamp, C., Fäulnis und Gärung 401. — Levoir, L. C., Erhärtung u. chem. Wert der Cemente 413. — Maly, R., Andesin von Trifail 406. — Mattfirnis zum Schreiben auf Glas 415. — Regnault, J., und Villejean, Inhalation von Methylchlorid 406. — Robert, Nachweis von Eiweifs im Harn 412. — Scheurer-Kestner, Verbrennungswärme der Steinkohle von Bonchamp 415. — Salkowski, E., Phenaceturs̈äure im Harn 401; Zur Kenntnis des Pferdeharns 402. — Stutzer, A., Die durch Magensaft unlöslichen Subst. der Futtermittel 403; Engl.-amerikan. Fleischpräparate 414. — Sundberg, C., Pepsin 404. — Thyss, J., App. zum Mischen der Gase in den Bleikammern 416. — Verbessertes Klebgummi 416. — Villiers, A., Bildung von Alkaloiden bei Krankh. 406. — Vogel, H., Gerichtl. Gutachten über d. Anwend. von Salicyls. in der Brautechnik 113. — Wagner, A., Nachw. von Verfälsch. der Butter 412. — Wainwright, J. H., Best. d. Morphins im Opium 412. — Wollny, E., Analyt. Operationen und Apparate 406.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 6 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 22. **Chemisches** 3. Juni 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

L. Bleekrode, *Über die Brechungsexponenten mehrerer kondensierter Gase.* Unter Verweisung auf das Original wegen der Beobachtungsmethode des Vf's. seien hier die Resultate derselben angeführt.

Schweflige Säure. $n = 1{,}350$ bei 15° für die Natriumlinie D und 1,357 bei 13° für Sonnenlicht.

Cyan. Das Gas wurde aus sehr reinem Quecksilbercyanid dargestellt, welches zuvor gut getrocknet worden war. $n = 1{,}325$ bei 18° für D und 1,327 bei 18° für Sonnenlicht.

Cyanwasserstoffsäure. Dargestellt durch Zersetzung von Quecksilbercyanid mittels Schwefelwasserstoff. $n = 1{,}254$ bei 19° für D und 1,264 bei 19° für Sonnenlicht.

Stickoxydul, dargestellt durch Zersetzung von Ammoniumnitrat. Bei einem Drucke von 60 Atmosphären wurde gefunden $n = 1{,}193$ bei 16° für D und 1,196 bei 16° für Sonnenlicht.

Phosphorwasserstoff, erhalten durch Einwirkung von Kalilauge auf Jodphosphonium, kondensiert durch einen Druck von ungefähr 30 Atmosphären. $n = 1{,}317$ bei 17,5° für D und 1,323 bei 11° für Sonnenlicht.

Schwefelwasserstoff. $n = 1{,}380$ bei 12,5° und 1,384 bei 18,5° für D und 1,390 bei 18,5° für Sonnenlicht.

Chlorwasserstoff, dargestellt durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Ammoniumchlorid und getrocknet durch dieselbe Säure. $n = 1{,}254$ bei 10° und 1,252 bei 16,5° für D und 1,257 bei 10° für Sonnenlicht.

Bromwasserstoff, dargestellt durch Mischen von feuchtem Bromkalium mit rotem Phosphor und Brom. Das Gas wurde durch granuliertes Zink und Chlorcalcium geleitet. $n = 1{,}325$ bei 10° für D und 1,330 bei 15° für Sonnenlicht. Der Vf. hat auch das spezifische Gewicht der flüssigen Bromwasserstoffsäure bestimmt und dasselbe gleich 1,63 bei 10° gefunden.

Jodwasserstoff. $n = 1{,}466$ bei 16,5° für D. Das spezifische Gewicht der flüssigen Säure wurde 2,270 bei 12° gefunden.

Kohlensäure, dargestellt durch Zersetzung von Ammoniumdicarbonat mit starker Salpetersäure und Trocknen durch Chlorcalcium. $n = 1{,}192$ bei 15,5° und 1,186 bei 18,5° für D, $n = 1{,}196$ bei 15° für Sonnenlicht.

Chlor, dargestellt aus Pyrolusit und Salzsäure und gereinigt durch Leiten durch eine Schicht Pyrolusit und Chlorcalcium. $n = 1{,}367$ bei 14° für D.

Ammoniak, durch Erhitzen der Verbindung, welche das Ammoniak mit Chlorcalcium bildet. $n = 1{,}325$ bei 16,5° für D, und 1,331° bei 16,5° für Sonnenlicht.

Der Vf. hat auch die Brechungsindices einiger zusammengesetzter Ammoniake be-

stimmt, und zwar für die Linie *D*: Methylamin 1,342 bei 17,5°; Dimethylamin 1,350 bei 17°; Trimethylamin 1,353 bei 16°.

Äthylen. $n = 1{,}180$ bei 6° für Sonnenlicht. Das spez. Gewicht des flüssigen Äthylens wurde 0,335 bei 8°, 0,361 bei 6° und 0,386 bei 3° gefunden, wonach das flüssige Äthylen die leichteste Substanz ist, die man kennt. Es ist zu bemerken, daſs das Refraktionsäquivalent des Äthylens, welches man aus den gefundenen Zahlen berechnet, nicht mit dem für andere Flüssigkeiten übereinstimmt, in welchem man doppelte Bindung der Kohlenstoffatome annimmt.

Endlich hat der Vf. die Brechungsindices folgender Flüssigkeiten bestimmt:

Brom 1,571 bei 13° für Sonnenlicht
Zinkäthyl 1,485 bei 12,5° für *D*
Zinkmethyl 1,474 bei 14° für *D*
Aluminiumäthyl 1,480 bei 6,5° für *D* u.
Aluminiummethyl 1,432 bei 12° für *D*.

(Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **4**. 77—80.)

W. H. Shenstone, *Ein modifizierter Bunsenbrenner.* Derselbe ist so eingerichtet, daſs man einen Ring von schmaleren oder breiteren Flammen auf den zu erhitzenden Tiegel einwirken lassen kann, auch kann man die Hitze von oben wirken lassen, wodurch das Spritzen der Flüssigkeiten vermieden wird. (Chem. N. **51**. 199. 24. [16.] April, London, Chem. Soc.)

2. Allgemeine Chemie.

Sigmund v. Wroblewsky, *Über den Gebrauch des siedenden Sauerstoffes, Stickstoffes, Kohlenoxydes, sowie der atmosphärischen Luft als Kältemittel.* Der Vf. giebt in dieser Abhandlung eine ausführliche Darlegung der Versuche, mit deren Ausführung er seit zwei Jahren beschäftigt ist, und deren Resultate zum Teil bereits bekannt gemacht wurden. Er beginnt mit allgemeinen Bemerkungen über das Gieſsen der verflüssigten Gase und knüpft daran Mitteilungen über das Komprimieren, Reinigen und Aufbewahren derselben. Der folgende Abschnitt handelt von der Temperatur, die man mit Hilfe des Äthylens hervorbringt; der nächste giebt eine ausführliche Beschreibung des Verflüssigungsapparates mit Zeichnung; weiter schlieſsen sich daran Angaben über die Verflüssigung der Gase und deren Ausführung unter atmosphärischem Drucke, sowie über die Methode, die niedrigen Temperaturen zu messen. Endlich folgen Erörterungen über den kritischen Zustand und die Spannungskurven der Dämpfe des flüssigen Stickstoffes, Kohlenoxydes und Sauerstoffes, sowie über das Verhalten der atmosphärischen Luft, und schlieſslich noch einige Bemerkungen über die Methoden der Zukunft. (Monatsh. **6**. 204—48. [12.*] März. Wien.)

J. A. Groshans, *Über die Anwendung des Gesetzes der Dichtezahlen auf Lösungen, besonders auf wässerige.* (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **4**. 1—31.)

J. A. Groshans, *Über die Dichte der Substanzen in festem Zustande und in Lösung.* (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **4**. 74—77.)

3. Anorganische Chemie.

Alois Smolka, *Notiz über das Löwe'sche Drittelbleinitrat und das Morawski'sche Pentaplumbotrinitrat.* Der Vf. bestätigt die Angabe Morawski's über die Zusammensetzung des letzteren Salzes: $Pb_5N_3H_5O_{15}$, ebenso die des Löwe'schen Salzes, $6PbO.2N_2O_5 + H_2O$, nur mit dem Unterschiede, daſs das von ihm dargestellte Salz das Krystallwasser bei 115° vollständig abgab; während nach Löwe's Angaben längeres Erhitzen auf 150—160° nötig ist. (Monatsh. **6**. 195—97. [5.*] März. Bielitz.)

Otto Freiherr von der Pfordten, *Neues Absorptionsmittel für Sauerstoff.* Als ein solches hat sich das Chromochlorid bewährt, dessen blaue Lösung, wie bekannt, eine auſserordentliche Empfindlichkeit gegen Sauerstoff besitzt. Diese Lösung ist gegen Schwefelwasserstoff unempfindlich und kann daher besonders auch zur Befreiung des letzteren von Sauerstoff benutzt werden. Der Vf. beschreibt die Darstellung und den zur Absorption geeigneten Apparat, sowie einen anderen Apparat, welcher gestattet, das Chromosalz als Indikator für Sauerstoff zu benutzen. (Lieb. Ann. **228**. 112—26. März.)

L. Cailletet, *Neues Verfahren zur Verflüssigung des Sauerstoffes.* Flüssiges Äthylen giebt, wie der Vf. früher gezeigt hat, wenn es an freier Luft siedet, eine hinreichend niedrige Temperatur, um komprimierten Sauerstoff so stark abzukühlen, daſs er bei der Entspannung „in tumultuarisches Sieden gerät, welches eine merkliche Zeit dauert.“

Beschleunigt man die Verdampfung des Äthylens durch Evakuieren, so wird hinreichende Kälte erzeugt, um den Sauerstoff zu einer Flüssigkeit zu kondensieren. Der Vf. hat die Unbequemlichkeit des Evakuierens zu vermeiden versucht und deshalb flüssiges Methan angewendet (**84.** 593), wodurch man sofort den Sauerstoff und den Stickstoff verflüssigen kann.

Da es indessen leichter ist, Äthylen in gröfseren Mengen darzustellen [1], als Methan, so versuchte der Vf., die Verdampfung desselben ohne Anwendung einer Luftpumpe zu beschleunigen, dafs auch dadurch eine ebenso niedrige Temperatur erzeugt werden kann, als durch jenes. Das Verfahren besteht darin, dafs man durch das flüssige Äthylen einen zuvor stark abgekühlten Luft- oder Wasserstoffstrom hindurchleitet. Der Apparat besteht aus einem Stahlrezipienten mit einem senkrechten, durchbohrten Träger, dessen Öffnung nach unten geht. Mit diesem ist ein kupfernes, schlangenförmig gewundenes Rohr von 3—4 mm Durchmesser verbunden, welches an seinem Ende mit einem Schraubenhahne versehen ist. Kühlt man dieses Schlangenrohr mittels Methylchlorid auf —70° ab, so hat das Äthylen, welches sich darin anhäuft, bei dieser niedrigen Temperatur nur noch eine geringe Spannung und fliefst ohne Verlust aus, sobald man den Hahn öffnet. Durch diese Einrichtung gelingt es, das in dem Reservoir enthaltene flüssige Äthylen (oder Methan) so stark abzukühlen, als wenn das ganze Reservoir auf die Temperatur des Schlangenrohres gebracht worden wäre. Man fängt das Äthylen in einer Eprouvette von dünnem Glase auf, welche in einem trockne Luft enthaltenden Gefäfse steht. Es genügt dann, die Verdampfung des Äthylens durch einen raschen Luft- oder Sauerstoffstrom zu bewirken, um den in einem Glasrohre enthaltenen komprimierten Sauerstoff in eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit zu verwandeln, welche scharf von dem darüber stehenden Gase durch einen absolut glatten Meniskus getrennt ist. Mittels eines Wasserstoffthermometers hat der Vf. die Temperatur auf —123° bestimmt. Er hofft, durch noch sorgfältigeres Abkühlen des Wasserstoffstromes eine noch tiefere Temperatur zu erzeugen.

Die Abkühlung der kupfernen Schlange, in welcher die Luft und das Äthylen zirkulieren, geschieht durch Methylchlorid, dessen Verdampfung man durch einen zuvor abgekühlten Luftstrom bewirkt.

Hiernach ist es also möglich, durch Verdampfung von flüssigem Äthylen mittels eines Stromes abgekühlter Luft die Temperatur beträchtlich unterhalb des kritischen Punktes des Sauerstoffes abzukühlen, welcher sich in diesem Mittel sehr glatt verflüssigen läfst. Dieser Versuch ist so einfach und leicht auszuführen, dafs er in der Praxis des Laboratoriums benutzt werden und auch als Vorlesungsversuch dienen kann. (C. r. **100.** 1033—35. [20.*] April.)

Edward Divers, *Über die Konstitution einiger ungesättigter Sauerstoffsalze und die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Sulfite und Nitrite.* (Journ. Chem. Soc. **47.** 205—35. April; C.-Bl. 1885. 323.)

E. Divers und **T. Shimidzu**, *Einwirkung von seleniger Säure auf Schwefelwasserstoff und von schwefliger Säure auf Selenwasserstoff.* Schwefelwasserstoff fällt aus seleniger Säure unter geeigneten Bedingungen Selen und Schwefel im Verhältnisse von 1 Atom des ersteren zu 2 Atomen des letzteren, und Selenwasserstoff fällt aus schwefliger Säure Schwefel und Selen im Verhältnisse von 1 Atom des ersteren zu 2 Atomen des letzteren; die physikalischen Eigenschaften dieser Niederschläge zeigen indessen, dafs sie nur Mischungen und keine Verbindungen sind. In der vorliegenden Arbeit zeigen die Vff., dafs beim Fällen einer heifsen Lösung von seleniger Säure sehr viel Schwefel mit dem Dampfe entweicht. Sie finden ferner, dafs besonders in warmen Lösungen die selenige Säure den Schwefelwasserstoff rasch zu Schwefelsäure oxydiert. Es ist deshalb leicht, aus einer Lösung von seleniger Säure einen Niederschlag zu erhalten, welcher weit weniger als 2 Atome Schwefel auf 1 Atom Selen enthält. Schwefel zersetzt augenblicklich feuchten Selenwasserstoff unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Selen. Bei Einwirkung einer überschüssigen Lösung von schwefliger Säure auf Selenwasserstoff fällt reines Selen. Demnach ist es leicht, aus schwefliger Säure einen Niederschlag zu erhalten, welcher weit mehr als 2 Atome Selen auf 1 Atom Schwefel enthält.

Die Vff. lenken ferner die Aufmerksamkeit auf den nahezu vergessenen Versuch von Ditte. Derselbe erhielt eine unbeständige Verbindung von 1 Atom Selen und 1 Atom Schwefel mit Eigenschaften, welche von denen der obigen Gemenge durchaus verschieden sind. Endlich wird die Darstellung des *Eisenmonoselenids* beschrieben, aus welchem die Vff. den Selenwasserstoff darstellten. (Chem. N. **51.** 199, 24. [16.] April. London, Chem. Soc.)

---

[1] Das Aufschäumen des Gemisches aus Alkohol und Schwefelsäure läfst sich durch Zusatz von etwas Vaselin verhüten.

H. W. Bakhuis Roozeboom, *Über die Dissociation der Hydrate der schwefligen Säure, des Chlors und des Broms.* (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **4.** 65—73.)

D. Klein und **J. Morel,** *Über den Dimorphismus des Tellurigsäureanhydrids und über einige seiner Verbindungen.* (C. r. **100.** 1140—43. [27.*] April.)

H. Landolt, *Über die Zeitdauer der Reaktion zwischen Jodsäure und schwefliger Säure.* (Matth.-Nat. Mitt. der Berl. Akad. 1885. 107—42.)

H. W. Bakhuis Roozeboom, *Dissociation des Hydrates der Bromwasserstoffsäure.* Der Vf. hat die Dissociationsspannung des Bromwasserstoffhydrates bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Der kritische Punkt der Zersetzung im geschlossenen Gefäße findet sich bei —11,3° und einem Drucke von 520 mm. Von diesem Drucke an bis zu 2,4 Atmosphären tritt eine unerwartete Erscheinung ein, nämlich der Schmelzpunkt erniedrigt sich von —11,3° bis —15,5°. Bei höherem Drucke erhöht sich der Schmelzpunkt von neuem und erreicht +0,3° bei 250 Atmosphären. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **3.** 433—34.)

H. W. Bakhuis Roozeboom, *Löslichkeit der Bromwasserstoffsäure bei verschiedenen Temperaturen und Drucken.* Die Resultate des Vf's. sind folgende:

Tabelle 1.

Löslichkeit von HBr bei 760 mm Druck.

Temperatur	HBr gelöst in 1 Tl. Wasser	Temperatur	HBr gelöst in 1 Tl. Wasser
—25°	2,550	+ 10°	2,103
—20°	2,473	25°	1,930
—15°	2,390	50°	1,715
—10°	2,335	75°	1,505
— 5°	2,280	100°	1,300
0°	2,212		

Tabelle 2.

Löslichkeit bei hohen Drucken.

Temperat.	Spannung	HBr gelöst in 1 Tl. Wasser	Spannung	HBr gelöst in 1 Tl. Wasser	Spannung	HBr gelöst in 1 Tl. Wasser
—25°	10 ccm	2,056	14 ccm	2,120	30 cm	2,268
—20°	13	—	18	—	37,5	2,267
—15°	17,5	—	25	2,119	47	2,266
—11°.3	21,6	2,055	31	2,118	57	2,265
— 5°	29,8	—	43	2,117	73	2,264
0°	38	2,054	54	2,116	—	—

(Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **4.** 102—7. Mai [14. April.] Leiden.)

H. W. Bakhuis Roozeboom, *Dissociation des Bromwasserstoffhydrates* $HBr, 2H_2O$. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **4.** 108—14.)

Berthelot und **J. Ogier,** *Über die untersalpetrige Säure und deren Salze.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **4.** 230—48; C.-Bl. 1883. 118.)

E. Divers und **T. Haga,** *Über die Bildung von Hyponitriten aus Stickoxyd.* Eine alkalische Lösung von Kaliumstannit absorbiert langsam Stickoxyd und giebt dann auf Zusatz von Silbernitrat einen Niederschlag, aus welchem man durch Behandlung mit Salpetersäure und Ammoniak Silberhyponitrit in geringer Menge abscheiden kann. Auf Nitrite und Nitrate wirkt eine alkalische Lösung von Kaliumstannit nicht ein. Ferrohydrat, gemischt mit starker Kalilauge, verwandelt Stickoxyd und Nitrite in Ammoniak; es ist ohne Einwirkung auf Nitrite bei Gegenwart von viel Kali. (Chem. N. **51.** 188. 17. [2.] April. London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **47.** 361—64.)

E. Divers und **T. Haga,** *Existenz von Barium- und Bleinitrososulfat.* Bariumnitrososulfat kann aus einer Lösung von Kaliumnitrososulfat durch Bariumhydroxyd gefällt werden, wenn beide Lösungen konzentriert sind. Es ist löslich in Wasser und zersetzt sich durch Säuren. Bleinitrososulfat, gemischt mit Bleihydroxyd, erhält man als Nieder-

schlag aus derselben Lösung durch Zusatz von Bleiacetat. (Chem. N. **51**. 188—89. 17. [2.] April. London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **47**. 364.)

H. Grandeau, *Untersuchungen über die Phosphate.* In einer früheren Untersuchung (**83**. 1) hat der Vf. gezeigt, dafs die Einwirkung von überschüssigem Kaliumsulfat auf Phosphate je nach der Temperatur rasch verläuft; es kann dabei ein Phosphat oder auch ein Oxyd entstehen. Wendet man diese Reaktion auf Phosphate verschiedener Basen an, und sucht zu jeder die geeignetsten Temperaturbedingungen, so ist man im Besitze einer Methode, welche nach Gefallen eine grofse Zahl von krystallisierten Phosphaten und Oxyden darzustellen gestattet. Die chemische Zusammensetzung des erhaltenen Produktes variiert nicht nur mit der Temperatur, sondern sie hängt auch von der Natur der mit der Phosphorsäure verbundenen Base ab.

Aus einer Reihe von Versuchen mit Phosphaten von achtzehn verschiedenen Basen geht hervor, dafs die Phosphate bezüglich ihres Verhaltens zu überschüssigem Kaliumsulfat in drei verschiedene Gruppen geteilt werden können.

Zu der ersten Gruppe gehören die Phosphate des Calciums, Magnesiums und Kadmiums. Diese geben bei jeder Temperatur nur ein einziges Produkt: ein Alkalidoppelphosphat.

Dieser Gruppe schliefsen sich die Phosphate des Bariums und Strontiums an, welche sich nur dadurch unterscheiden, dafs das mit Kaliumsulfat erhaltene Kaliumdoppelphosphat niemals völlig frei von Bariumsulfat, resp. Strontiumsulfat erhalten werden konnte, was sich wohl durch die grofse Stabilität dieser Sulfate erklären läfst.

Zur zweiten Gruppe gehören die Phosphate, welche zu gleicher Zeit ein Alkalidoppelphosphat und ein Oxyd geben. Es sind die Phosphate des Aluminiums, Berylliums, Zirkoniums, Eisens, Nickels, Kobalts und Kupfers. Als eine Unterabteilung dieser Gruppe sind die Phosphate des Mangans, Chroms und Urans zu betrachten, welche ebenfalls ein Alkalidoppelphosphat und ein krystallisiertes Oxyd, und aufserdem noch ein saures Oxyd geben, welches sich mit dem durch die Zersetzung des Kaliumsulfates frei werdenden Kali verbindet und damit ein Manganat, resp. Chromat und Uranat giebt.

Eine dritte Gruppe endlich bilden die Phosphate des Cers und Didyms, welche sich bei keiner Temperatur mit Kali verbinden. Sie geben ein dreibasisches Phosphat und ein krystallisiertes Oxyd.

Die beiden letzteren Gruppen bieten das meiste Interesse dar; die Körper, welche sie bei der genannten Reaktion geben, besitzen einen hohen Glanz und bemerkenswerte Krystallform. Der Vf. nennt davon nur den Korund, den Beryll und das Zirkon; die Oxyde des Nickels, Kobalts und Urans, die Oxyde des Cers, welche aus kleinen, prächtig roten, metallisch glänzenden Blättchen bestehen, das Kaliumberylliumphosphat, die Phosphate des Nickels und des Kobalts, welches letztere eine intensiv blaue Färbung besitzt, die dreibasischen Phosphate des Cers und des Didyms, und den Monazit, welcher sich in Form schöner prismatischer Nadeln bildet, wenn man das gemischte Phosphat der Ceritmetalle der Einwirkung des Kaliumsulfates unterwirft, und endlich das Kaliumuranat, welches der Vf. bereits in seiner ersten Arbeit beschrieben hat. (C. r. **100**. 1134 bis 1135. [27.*] April.)

Hugo Schiff und **R. Sestini**, *Über Verbindungen der arsenigen Säure mit Jodkalium und Bromkalium.* (Lieb. Ann. **228**. 72—91. März.)

Martinon, *Über die reduzierenden Wirkungen des Wasserstoffsuperoxydes. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Mangansuperoxyd.* Wenn man zu einer stark angesäuerten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd Mangansuperoxyd setzt, so entsteht bekanntlich ein Manganosalz unter Entwicklung von Sauerstoff. Der Versuch zeigt, dafs für 1 Atom Wasserstoffsuperoxyd 2 Atome Sauerstoff frei werden; die Reaktion verläuft demnach nach folgender Gleichung:

$$MnO(O + H_2)O_2 + 2HCl = MnCl_2 + 2H_2O + O_2.$$

Wenn dagegen alkalische oder neutrale Flüssigkeiten angewendet werden, so bleibt das Mangansuperoxyd unverändert, und es entwickelt sich nur 1 Atom Sauerstoff aus einem Molekül Wasserstoffsuperoxyd. In beiden Fällen ist die Zersetzung vollständig und zwar schon nach ziemlich kurzer Zeit; trägt man Sorge, durch fleifsiges Schütteln die Mangansuperoxydteilchen mit den Flüssigkeitsteilchen in Berührung zu bringen, so läfst sich, nachdem die Sauerstoffentwicklung aufgehört hat, mit den empfindlichsten Reagenzien keine Spur Wasserstoffsuperoxyd mehr nachweisen.

Die Einwirkung des Mangansuperoxyds darf also nicht mit der von pulverförmigen Körpern, z. B. Kohle, pulverförmigen edlen Metallen etc. verglichen werden, denn die durch die letzteren bewirkte Zersetzung geht sehr langsam von statten und ist niemals vollständig, selbst nicht in alkalischen Lösungen, in welchen das Wasserstoffsuperoxyd die geringste Beständigkeit besitzt. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dafs die redu-

zierende Wirkung, welche das Wasserstoffsuperoxyd auf das Mangansuperoxyd in saurer Lösung ausübt, auch in neutraler oder in alkalischer Lösung stattfindet, und dafs das entstandene Manganoxydul innerhalb der alkalischen Flüssigkeit in Berührung mit dem nascierenden Sauerstoff oder dem noch unangegriffenen Wasserstoffsuperoxyd rasch wieder in Mangansuperoxyd übergeht.

Hiernach mufs die Annahme, dafs die reduzierende Wirkung auf der Affinität des einen Atoms O in H_2O_2 zu einem Atom des anderen Körpers beruht, zurückgewiesen werden; es ist nicht anzunehmen, dafs MnO_2 1 Atom Sauersoff abgiebt, um sogleich wieder ein anderes dafür aufzunehmen.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Mangansesquioxyd und auf Mn_3O_4. Mit Mangansesquioxyd bildet sich in saurer Lösung ein Oxydulsalz, und für 1 Atom H_2O_2 treten 2 Atome Sauerstoff aus:

$$Mn_2O_2(O + H_2)O_2 + 2H_2SO_4 = 2(MnO.SO_3) + 3H_2O + O_2.$$

In alkalischer Flüssigkeit entsteht zuerst Mangansuperoxyd (in mehr oder weniger grofser Menge je nach dem Zustande des Sesquioxydes wandeln sich die Hydrate in die Dioxyde um). Dann bewirkt das entstandene Superoxyd die vollständige Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes. Für das Oxyd Mn_3O_4 gilt dasselbe, nur mit der Einschränkung, dafs das durch Glühen irgend eines Manganoxydes dargestellte Oxyd die Zersetzung viel langsamer bewirkt, und dafs in alkalischer Flüssigkeit nur eine sehr kleine Menge Mn_3O_4 in Dioxyd übergeht.

Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Kaliumpermanganat. 1. Wenn man Permanganat zu ungesäuertem Wasserstoffsuperoxyd setzt, so entwickelt sich der ganze Sauerstoff des H_2O_2, und es entsteht ein Manganosalz der zugesetzten Säure. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

$$K_2Mn_2O_8(O_5 + 5H_2)O_2 + 6HCl = 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O + O_{10} \ldots (A).$$

Man kann diese Reaktion zur Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes benutzen. Man verdünnt 1 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 10—15 ccm destillierten Wasser, säuert stark an und setzt eine titrierte Permanganatlösung hinzu, welche 5,65 g Permanganat im Liter enthält. Die Zahl der Kubikzentimeter, welche durch die Flüssigkeit entfärbt werden, ist gleich dem Volum des mit H_2O verbundenen Sauerstoffs. Hat man z. B. 8,45 ccm Permanganatlösung verbraucht, so würde man ein Wasserstoffsuperoxyd von 8,45 ccm Volum haben; 1 l desselben würde 16,9 l Sauerstoff bei der obigen Reaktion (A) entwickeln. Die Permanganatlösung mufs natürlich von Zeit zu Zeit geprüft werden.

2. Setzt man das Permanganat nicht zu angesäuertem Wasserstoffsuperoxyd, sondern letzteres zu ersterem, oder auch reines Wasserstoffsuperoxyd zu angesäuertem Permanganat, so bildet sich ein Niederschlag von Mangandioxyd, und es entwickelt sich wie in dem vorhergehendem Falle der ganze Sauerstoff des H_2O_2. In diesem Falle verläuft die Reaktion in zwei Phasen: in der ersten entsteht ein Manganosalz nach der Gleichung (A); in der zweiten wirkt das Manganosalz auf das Permanganat und giebt einen Niederschlag von Mangandioxyd nach der Gleichung:

$$6MnO_4K + 9MnCl_2 + 16H_2O = 6KCl + 12HCl + 5Mn_3O_8H_4 \ldots (B).$$

Demnach läfst sich die ganze Reaktion durch die Gleichung:

$$3Mn_2O_8K_2 + 9H_2O_2 + 6HCl = 6KCl + 2(Mn_3O_8H_4) + O_{18} + 8H_2O$$

ausdrücken. Je nach den Versuchsbedingungen und besonders je nach der Schnelligkeit, mit der man das Wasserstoffsuperoxyd zusetzt, kann sich das Manganoxydul im Überschufs befinden und bei seiner Einwirkung auf das Permanganat nicht wie in der Gleichung (B) Mangandioxyd, sondern Manganoxydoxydul nach der folgenden Gleichung bilden:

$$4MnCl_2 + 2MnO_4K + 2H_2O = 2KCl + 6HCl + Mn_5O_{10}MnO.$$

3. Wenn man mit neutraler oder alkalischer Flüssigkeit arbeitet und das Permanganat dem Wasserstoffsuperoxyd zusetzt, bildet sich zuerst Mangansesquioxyd nach der weiter unten gegebenen Gleichung; hierauf geht das Sesquioxyd bei Gegenwart von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd in Dioxyd über und bewirkt die vollständige Zersetzung des H_2O_2. Setzt man das Wasserstoffsuperoxyd zu dem Permanganat, so tritt Entfärbung ein unter Bildung eines braunen Niederschlages von Sesquioxydhydrat nach der Gleichung:

$$K_2Mn_2O_4(O_4 + 4H_2)O_2 = 2KOH + Mn_2O_6H_6 + 4O_2 \ldots (C)$$

Wenn die Permanganatlösung verdünnt und hinreichend alkalisch ist, so beobachtet man auf langsamen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd die Bildung von grünem Manganat.

Darauf tritt Entfärbung ein, und die Schlufsreaktion ist wieder die durch Gleichung (C) angegebene.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Bleisuperoxyd und Quecksilberoxyd. In saurer Lösung bildet sich mit Bleisuperoxyd ein Bleioxydsalz, und die beiden Atome Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes entweichen nach der Gleichung:

$$PbO_2 + 2(C_2H_4O_2) + H_2O_2 = Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O + O_2.$$

In alkalischer Flüssigkeit entwickelt sich nur 1 Atom Sauerstoff, und das Wasserstoffsuperoxyd bleibt unverändert. Die Reaktion verläuft rasch und läfst sich ebenso wie die des Mangansuperoxydes erklären.

Das Quecksilberoxyd wird nur in alkalischer Flüssigkeit reduziert unter Bildung von Quecksilberoxydul nach der Gleichung:

$$2HgO + H_2O_2 = Hg_2O + H_2O + O_2.$$

Schliefslich giebt der Vf. noch eine Bemerkung in bezug auf den von ihm zur *Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds* konstruierten Apparat. Hat man eine sehr schwache Lösung zu prüfen, so ist es besser, die Flüssigkeit sauer zu machen, da dann das Volum des entwickelten Sauerstoffes doppelt so grofs ist. Nur mufs man Sorge tragen, in die kleine Kugel eine hinreichende Menge Mangandioxyd zu bringen, welches frei von Carbonat ist, so dafs die Zersetzung von H_2O_2 leicht und vollständig von statten geht. Die Hälfte des abgelesenen Volums oder das Viertel, wenn man 2 ccm genommen hat, giebt das Sauerstoffvolum an, welches mit H_2O verbunden ist, da das Wasserstoffsuperoxyd für technische Zwecke nach der Hälfte des in ihm enthaltenen Sauerstoffes titriert wird. (Bull. Paris. **43**. 355—59. 20. Sept. Paris, Soc. Chim.)

P. T. Cleve, *Neue Untersuchungen über die Didymverbindungen.* Didymoxyd Di_2O_3; Didymsuperoxyd, Didymchlorid $DiCl_3.6H_2O$; Didymoxychlorid DiOCl; Didymbromid $DiBr_3$; Didymzinkbromid $DiBr_3.3ZnBr_2.12H_2O$; Didymgoldchlorid $DiCl_3.AnCl_3.10H_2O$; Didymplatinchlorid $DiCl_3.PtCl_4.10{,}5H_2O$; Didymnitrat $Di(NO_3)_3.6H_2O$; Didymjodat $Di(JO_3)_3.6H_2O$; Didymperjodat $DiJo_4.4H_2O$; Didymsulfat, $Di_2(SO_4)_3.Di_2(SO_4)_3.5H_2O$ und $Di_2(SO_4)_3.8H_2O$; Didymkaliumsulfat $2[Di_2(SO_4)_3].9K_2SO_4.3H_2O$; Didymammoniumsulfat $DiNH_4(SO_4)_2.4H_2O$; Didymselenat $Di_2(SeO_4)_3$ und $Di_2(SeO_4)_3.5H_2O$; Didymkalium selenat $DiK(SeO_4)_2.5H_2O$; Didymammoniumselenat $DiNH_4(SeO_4)_2.5H_2O$; Didymsulfit $Di_2(SO_3)_3.6H_2O$; Didymselenit $(Di_2O_3)_2(SeO_2)_3.21H_2O$, und $Di_2O_3(SeO_2)_4.5H_2O$; Didymborat $DiBo_3$; Didymanhydrometaphosphat $Di_2O_3(P_2O_5)_5$; Didymcarbonat $Di_2(CO_3)_3.8H_2O$; Didymkaliumcarbonat $DiK(CO_3)_2.6H_2O$; Didymoxalonitrat; Didymvanadat $DiVO_4$ und $DiO_3(V_2O_5)_2.28H_2O$; Didymformiat $Di(CHO_2)_3$; Didymacetat $Di(C_2H_3O_2)_3.4H_2O$; Didympropionat $Di(C_3H_5O_2)_3.3H_2O$; Didymäthylsulfat $Di(C_2H_5SO_4)_3.9H_2O$. (Bull. Paris. **43**. 359—66. 20. April. Paris Soc. Chim.)

C. Hensgen, *Über zwei neue Doppelsalze der Chromsäure.* Der Vf. hat zwei Verbindungen der Chromsäure mit Manganoxydul und einer alkalischen Base dargestellt, mit folgender Zusammensetzung:

$$K_2CrO_4.2(MnCrO_4).4H_2O \text{ und } (H_4N)_2CrO_4.2(MnCrO_4).4H_2O.$$

(Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas. **3**. 433.)

H. Debray, *Über den Cassius'schen Purpur.* Reklamation gegen MAX. MÜLLER (vgl. S. 244). (C. r. **100**. 1035—37. [20.*] April.)

G. André. *Über das ammoniakalische Kupfersulfat und ein basisches Kupfersulfat.* Bekanntlich erhält man, wenn man gepulvertes Ammoniumsulfat mit überschüssigem Ammoniak behandelt und die Lösung etwas eindampft, prächtige Krystalle des Salzes $SO_4Cu.2NH_3HO$. Der Vf. leitete längere Zeit lang einen Strom Ammoniakgas in eine gesättigte und gut abgekühlte Lösung von Kupfersulfat. In einem bestimmten Moment erschienen feine Nadeln und nachdem man die Einwirkung des Ammoniakgases hinreichend lange fortgesetzt hatte, war alles Kupfer vollständig niedergeschlagen; die Lösung war kaum noch gefärbt, und am Boden des Gefäfses fanden sich verfilzte Krystalle, welche, auf Papier getrocknet, dieselbe Zusammensetzung zeigten wie das obige Salz. Dasselbe ist also in konzentriertem Ammoniak unlöslich, ebenso wie das ammoniakalische Zinksulfat in Ammoniakflüssigkeit von genügender Konzentration; in letzterem Falle bildet sich aber nur eine ölige Schicht, welche annähernd die Zusammensetzung $SO_4Zn.3NH_3.12HO$ hat (s. S. 199), und diese Schicht ist gewifsermassen die Mutterlauge des krystallisierten Salzes $SO_4Zn.2NH_3.3HO$.

Erhitzt man in einer geschlossenen Röhre ammoniakalisches Kupfersulfat mit seinem zehnfachen Gewicht Wasser 5 Stunden auf 200°, so findet man nach der Abkühlung

einen schwarzen Überzug auf der Wand der Röhre; dieser besteht aus fast reinem Kupferoxyd, welches nur eine ganz kleine Menge Schwefelsäure enthält. (Der Vf. fand 0,44 p. c. Schwefel). Einen ähnlichen Überzug von schwarzem Oxyd, allerdings in sehr geringer Menge, findet man auf der Wand des Gefäßes in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche, wenn man eine Lösung von ammoniakalischem Kupfersulfat an der Luft verdampfen läßt. Bekanntlich bildet sich dabei nach längerer Zeit ein grünlicher Niederschlag. Dieser scheint ein Körper von nicht konstanter Zusammensetzung zu sein.

Wenn man in einen Ballon, welcher mit atmosphärischer Luft nur durch eine ausgezogene Röhre kommuniziert, ein Gemenge von ammoniakalischem Kupfersulfat, Wasser und metallischem Kupfer bringt und gelinde erhitzt, so scheidet sich in dem Maße, wie das Kupfer sich schwärzt, auf den Wänden des Ballons ein schwarzer Überzug von Kupferoxyd aus, welcher allmählich apfelgrün wird. Dekantiert man jetzt die Flüssigkeit und bringt neues Kupfer hinein, so scheidet sich nur der grüne Überzug aus; dieser hat, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung des basischen Sulfats $2SO_3.7CuO.7HO$. Während sich dieser Absatz bildet, entfärbt sich die Flüssigkeit, und nach mehreren Tagen erscheint sie kaum noch blau. Dampft man jetzt zur Krystallisation ein, so scheiden sich nur Krystalle von Ammoniumsulfat ab. In der ersten Zeit der Entfärbung, solange noch nicht alles Kupfer gefällt ist, färbt sich die Flüssigkeit beim Öffnen des Ballons rasch hellblau. Das oben erwähnte basische Sulfat entsteht außer in der bereits bekannten Weise (GMELIN-KRAUT's Handbuch, 6. Aufl., **3**. 625) noch in mehreren anderen Fällen.

1. Das basische Sulfat, welches man erhält, wenn man eine Lösung von Kupfersulfat mit einer ungenügenden Menge Ammoniakflüssigkeit behandelt, läßt sich leicht in das grüne Sulfat umwandeln, wenn man jenes in einer Lösung des ammoniakalischen Sulfats erhitzt. Zuerst löst sich das Salz, und die Flüssigkeit wird stark blau, allmählich aber scheidet sich ein apfelgrüner Niederschlag von der obigen Zusammensetzung ab.

2. Wenn man Kupferoxyd bis zur Sättigung in Ammoniumsulfat löst und die Flüssigkeit in überschüssiges kaltes Wasser gießt, so entsteht ein blauer Niederschlag, welcher auf Papier getrocknet, die Zusammensetzung $SO_3.4CuO.16HO$ hat. Wird dieses basische Salz mit einer Lösung von Ammoniumsulfat erhitzt, so entsteht wie oben ein apfelgrüner Niederschlag von der Formel $2SO_3.7CuO.7HO$. Dasselbe Salz erhält man auch, wenn man die Lösung des Kupferoxyds in Ammoniumsulfat mit überschüssigem Wasser in einer geschlossenen Röhre auf 200° erhitzt.

3. Ein in der Kälte dargestelltes Gemenge von gleichen Volumen einer gesättigten Kupfersulfatlösung und einer ebenfalls gesättigten Lösung von Ammoniumkupfersulfat giebt auch zur Entstehung des apfelgrünen Niederschlages Veranlassung. Ebenso erhält man diesen, wenn man das Gemenge in geschlossener Röhre auf 150° erhitzt.

Man kann dieses Salz in kaltem Wasser waschen, ohne daß es sich verändert; wird es längere Zeit in einer Lösung von Ammoniumsulfat erhitzt, so löst es sich teilweise und giebt eine blaue Flüssigkeit. (C. r. **100**. 1138—40. [27.*] April.)

W. H. Shenstone. *Über ein krystallisiertes basisches Kupfersulfat.* Erhitzt man Krystalle von Kupfersulfat mit wenig Wasser oder auch für sich allein bis auf etwa 200°, so bilden sich kleine, smaragdgrüne Krystalle, welche unlöslich in Wasser sind und die Zusammensetzung $CuSO_4.2CuH_2O_2$ haben. (Chem. News **51**. 199. 24. [16.] April. London Chem. Soc.)

Carl Bärwald, *Beiträge zur Kenntnis des Molybdäns.* WERTHER (J. pr. Chem. **83**. 198) beobachtete, daß bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Lösungen molybdänsaurer Salze bei Gegenwart von Schwefelsäure eine gelbe Färbung entsteht. Diese ist bei weitem beständiger als die durch dasselbe Reagens hervorgebrachte Farbenerscheinung bei den Chromaten. Sämtliche Molybdänverbindungen, sowohl die Oxyde, als auch die Sulfide, wie endlich die Salze zeigen diese Reaktion. Bei längerem Stehen jedoch verschwindet diese Farbenerscheinung unter Gasentwicklung. Die Reaktion kann man zum Nachweis von Molybdän gut benutzen, ferner bietet sie uns ein gutes Hilfsmittel zur Entdeckung von molybdänsauren neben chromsauren Salzen. Die durch Wasserstoffsuperoxyd in der sauren Lösung der Chromate hervorgebrachte blaue Färbung läßt sich bekanntlich durch Äther ausschütteln, während die durch dieses Reagens entstehende Gelbfärbung der Molybdate nicht aufgenommen wird. Gleichzeitige Anwesenheit von vanadinsauren oder titansauren Salzen verhindert die Auffindung der Molybdänsäure; auch steht die Empfindlichkeit der Probe auf letztere derjenigen auf Chromsäure erheblich nach.

Ganz anders gestaltet sich die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds, wenn man dasselbe auf die normalen Molybdate oder Polymolybdate in neutraler Lösung einwirken läßt. Die Lösungen nehmen alsdann eine braune Farbe an, indem sich bei dem Ein-

tragen der betreffenden Salze in das Wasserstoffsuperoxyd unter starkem Aufbrausen Sauerstoff entwickelt. Eine Ausnahme hiervon machen diejenigen Salze, deren Prototyp das käufliche Ammoniummolybdat ist, und die man am zweckmäfsigsten nach RAMMELSBERG als „siebendrittelfach" bezeichnet. Es entstehen hierbei wohlcharakterisierte Verbindungen, welche im folgenden beschrieben sind.

Trägt man das käufliche Ammoniummolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + H_2O$, in überschüssiges käufliches Wasserstoffsuperoxyd ein, so löst sich dieses mit tiefgelber Farbe auf. Beim freiwilligen Verdunsten der gelben Flüssigkeit krystallisieren prächtige, citronengelbe, luftbeständige Prismen aus. Dieselben besitzen die Zusammensetzung: $18MoO_3.14NH_3.3H_2O_2.18H_2O$ und haben nachstehende Eigenschaften:

1) Durch Zusatz von Säuren wird die Lösung des Salzes dunkler gelb gefärbt. 2) Durch Ammoniak, Kali, resp. Natronlauge tritt augenblicklich eine Entfärbung ein. 3) Setzt man zur stark sauren Lösung Zink, so nimmt die Lösung zunächst eine dunklere Farbe an und wird schliefslich grün. 4) Ferrocyankalium und Rhodankalium verhalten sich ebenso wie zu den gewöhnlichen Molybdaten. 5) Bleinitrat bringt einen weifsen, in Salpetersäure löslichen, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag hervor. Bei Zusatz des letzteren nimmt der Niederschlag jedoch eine dunklere Färbung an. 6) Silbernitrit erzeugt einen weifsen Niederschlag. 7) Mercuronitrit bringt gleichfalls eine weifse Färbung hervor; desgleichen Chlorbarium. 8) Ferrosulfat fällt die Lösung obigen Salzes tief gelb und voluminös.

Beim Schmelzen der neuen Verbindung mit Molybdänsäure entsteht ein blau violettes Pulver von der Formel Mo_3O_8.

Die Krystalle des Salzes sind stark lichtbrechend, das Volumgewicht desselben beträgt 2,975, und seine gesättigte Lösung hat das spez. Gewicht 1,486 bei 17,4° C.

Beim Zusammenbringen des dem gewöhnlichen Ammoniummolybdat entsprechenden Kaliumsalzes $K_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ mit Wasserstoffsuperoxyd findet eine ähnliche Farbenveränderung unter Entwickelung geringer Mengen Sauerstoff statt. Das dabei entstehende Kaliumsalz besitzt die Zusammensetzung $16MoO_3.6K_2O.4H_2O_2.13H_2O$. Ein Natronsalz konnte aus dem entsprechenden Natriummolybdat nicht erhalten werden.

Setzt man zu der Auflösung des gelben Ammonsalzes Silbernitrat, so scheidet sich ein schwach gelbgefärbtes amorphes Pulver aus, dessen Analyse zu der Formel $32MoO_3.13Ag_2O.2H_2O_2$ führte. Mit Bariumchlorid entsteht aus dem gelben Ammonsalz die Verbindung $19MoO_3.8BaO.2H_2O_2.13H_2O_2$.

Der aus dem oben erhaltenen Ammonsalz mit Eisensulfat erzeugte gelbe Niederschlag stellt nach dem Trocknen ein leichtes citronengelbes Pulver vor, welchem die Formel $Fe_2O_3.5MoO_3.16H_2O$ zukommt.

Zum Schlusse werden einige Versuche mitgeteilt, welche darauf hinzielten, die Elektrolyse für die Analyse von Molybdaten anwendbar zu machen. Aus denselben geht hervor, dafs diese Methode für die quantitative Ausfällung und Bestimmung des Molybdäns nicht verwertbar ist. (Inaug.-Dissertat. 7. März 1885. Berlin.)

Harry Baker, *Über Natriumorthovanadate und analoge Verbindungen.* In einer früheren Arbeit hat der Vf. einige mifsglückte Versuche beschrieben, welche zum Zwecke hatten, Fluoxyvanadate darzustellen, welche mit den Fluoxyniobaten isomorph wären. Um die Ähnlichkeit zwischen Vanadaten, Phosphaten und Arseniaten nachzuweisen, ist es unbedingt nötig, sich auf die dreibasischen Orthophosphorsäuresalze zu beschränken, weil saure Orthovanadate nicht dargestellt werden können, und andererseits die Pyro- und Metaarseniate nicht in krystallinischem Zustande zu erhalten sind. Die einzigen dreibasischen Orthovanadate, -phosphate und -arseniate, welche sich in Wasser lösen, sind die der Alkalien, und unter diesen können wiederum nur die Natriumsalze in betracht kommen, weil die Kaliumsalze sehr schwer krystallisieren. Der Vf. hat deshalb eine genaue Untersuchung der Natriumvanadate unternommen, und zwar mit gutem Erfolge. Folgende Salze wurden analysiert und krystallographisch untersucht.

1. $Na_3VO_4.12H_2O$, hexagonale Prismen
2. $Na_3VO_4.10H_2O$, Rhombendodekaeder
3. $Na_3VO_4.10H_2O$, hexagonale Tafeln
4. $Na_3VO_4.8(?)H_2O$, rhombische Tafeln.

Es existieren nun in der Phosphor- und Arsenreihe Salze, welche drei der oben genannten Vanadate entsprechen, nämlich 1, 2 und 4. Zu verschiedenen Zeiten sind Doppelsalze von Natriumphosphat und Natriumfluorid beschrieben worden, welche alle in regulären Oktaedern krystallisieren, obgleich sie bemerkenswerte Verschiedenheit in ihrer Zusammensetzung zeigen.

Diese Beschreibungen beziehen sich indessen auf einen und denselben Körper, und der Vf. zeigt, daſs genau entsprechende Salze existieren, welche an Stelle des Phosphors Arsen oder Vanadin enthalten, nämlich:

$$2Na_3VO_4.NaF.19H_2O.$$

Aus diesen Versuchen schlieſst der Vf., daſs die Salze der Vanadinsäure nicht, wie es scheinen könnte, gänzlich verschieden von denen der Phosphor- und Arsensäure sind, sondern im Gegenteile mit denselben übereinstimmen, wenn man entsprechende Glieder zur Vergleichung nimmt. (Chem. N. **51**. 189. 17. [2.] April. London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **47**. 353—61.)

4. Organische Chemie.

Percy F. Frankland, *Über die Leuchtkraft der Kohlenwasserstoffe.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 235—40. April; C.-Bl. 1885. 263.)

Alois Smolka, *Über Mannitbleinitrat.* Wird Mannit und Bleinitrat in Wasser gelöst und dann Ammoniak zugegeben, so fällt ein weiſser Niederschlag heraus, der sich beim jedesmaligen Umrühren auflöst; wurde eine gewisse Menge von Ammoniak zugefügt, so verschwindet die Fällung beim Umrühren nicht mehr. Der getrocknete Niederschlag explodiert beim Erhitzen heftig. Analysen solcher Niederschläge, die unter Zusatz von verschiedenen Ammoniak- und Mannitmengen auf dieselbe Quantität von Bleinitrat erhalten wurden, ergaben einen sehr wechselnden Bleigehalt, und auch die Heftigkeit, mit welcher die Produkte beim Erhitzen explodierten, war eine verschiedene. Aus einer Reihe von angestellten Versuchen geht hervor, daſs bei überschüssig vorhandenem Mannit immer ein und derselbe Körper entsteht, auch wenn man mit dem Zusatze von Ammoniak so weit geht, daſs die Flüssigkeit deutlich danach riecht. Am zweckmäſsigsten erwies sich folgendes Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung, des Mannitbleinitrates:

Man löst auf je zwei Moleküle Bleinitrat mindestens ein Molekül Mannit in Wasser auf, erwärmt auf etwa 80° C. und giebt so viel titrierte Ammoniakflüssigkeit hinzu, als notwendig ist, um drei Viertel der im Bleinitrate vorhandenen Salpetersäure zu binden. Es fällt ein voluminöser weiſser Niederschlag heraus, der sich beim Umrühren immer wieder auflöst, bis er gegen Schluſs der Operation nicht mehr verschwindet. Dann läſst man die Flüssigkeit samt dem Niederschlage etwa 24 Stunden lang an einem kühlen Orte im bedeckten Gefäſse stehen. Der Niederschlag wird nun krystallinisch, haftet fest an den Gefäſswandungen an und auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheidet sich eine feine gelatinöse Haut ab. Nach dem Dekantieren mit kaltem Wasser wird abfiltriert, und, um allen Mannit zu entfernen, wäscht man zum Schlusse am Filter mit Alkohol aus. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_6H_8O_6.Pb_4(NO_3)_2$.

Das salpetersaure Mannitblei stellt nach dem Trocknen über Chlorcalcium ein weiſses krystallinisches Pulver dar. Seine Löslichkeit in Wasser ist gering; 21,3955 g Lösung von 14,5° C. hinterlieſsen nach dem Verdunsten 0,2335 g bei 130° C. getrockneten Rückstand; 100 Tle. Wasser von 14,5° C. lösen demnach 1,103 Tle., oder ein Teil des wasserfreien salpetersauren Mannitbleies bedarf 90,63 Tle. Wasser von der angegebenen Temperatur zu seiner Lösung. Die wässerige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Beim Stehen über Schwefelsäure und beim Erhitzen auf 105—110° C. entläſst die Verbindung zwar ihr Krystallwasser, jedoch nur sehr langsam; verhältnismäſsig rasch geschieht dies zwischen 125—130° C.

Wird die Substanz in eine Flamme gehalten, so erfolgt Zersetzung unter Explosion; in sehr kleiner Menge und sehr langsam erhitzt, färbt sie sich zwischen 160—170° C. braungelb und verpufft beim nachherigen Glühen nicht mehr; nach dem Glühen der bei 170° zersetzten Verbindung hinterbleibt gelbes Bleioxyd, welches Kügelchen von geschmolzenem Blei einschlieſst. Erhitzt man aber eine gröſsere Menge irgend rascher, so tritt bei 170° Verpuffung ein. Schlag bewirkt keine Explosion.

Bei längerem, mindestens viertägigem Kochen mit viel Wasser unter Ersatz des Verdampfenden findet Zersetzung statt. Filtriert man ab und dampft das Filtrat ein, so erhält man einen weiſsen, in Alkohol bis auf eine Spur löslichen Rückstand, welcher aus diesem Lösungsmittel in halbkugelförmig aggregierten Nadeln krystallisiert, beim Erhitzen ruhig und ohne Hinterlassung von Bleioxyd verbrennt und dessen Schmelzpunkt bei 164° C. liegt. Dieses Verhalten läſst die Substanz als Mannit erkennen. Der nach dem Kochen mit Wasser abfiltrierte weiſse Körper wurde heiſs gewaschen, getrocknet und analysiert; die Analysen stimmten indessen nicht überein, hauptsächlich wohl deswegen, weil der Körper immer etwas Kohlensäure angezogen hatte. Zweimal wurde zwar ein Bleigehalt gefunden, der einem Viertel basisch salpetersauren Blei = $4PbO.N_2O_5$ ent-

sprechen würde; in anderen Fällen fiel aber der Gehalt an Blei auch zu niedrig aus, ebenso die Prozente an N_2O_5. Wiewohl es nach dem Gesagten nicht unwahrscheinlich ist, dafs sich das salpetersaure Mannitblei beim Kochen mit Wasser in Mannit und in ein Viertel basisch salpetersaures Blei zersetzt, wurde doch davon Abstand genommen, den nach dem Kochen resultierenden unlöslichen Rückstand, welcher das basische Bleinitrat vorstellen müfste, weiter zu studieren, da es schwer angeht, ihn kohlensäurefrei zu erhalten.

Wird das salpetersaure Mannitblei in Wasser suspendiert und Kohlensäure eingeleitet, so findet ebenfalls Zersetzung statt; die Kohlensäure wurde so lange eingeleitet, bis eine Probe des Filtrates bei weiterer Behandlung damit keine Trübung gab. Der nach dem Einleiten bleibende weifse Rückstand hinterläfst dann beim Erhitzen Bleioxyd; es wurden darin nach dem Trocknen über Chlorcalcium 83,46 p. c. PbO und 16,65 p. c. CO_2 gefunden, waraus folgt, dafs als ein Zersetzungsprodukt bei dieser Reaktion normales Bleicarbonat (Rechnung: 83,52 p. c. PbO und 16,48 p. c. CO_2) auftritt.

Aus dem Filtrate von diesem Bleicarbonat krystallisierte nach dem Einengen am Wasserbade zuerst Mannit heraus, der sich unschwer an seinen physikalischen Eigenschaften erkennen liefs; zuletzt krystallisierten die für das normale Bleinitrat charakteristischen Oktaeder aus.

Die Zersetzung des salpetersauren Mannitbleies durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Wasser findet daher in folgender Formelgleichung ihren Ausdruck:

$$C_6H_8O_6.Pb_4(NO_3)_2 + 3CO_2 + 3H_2O = C_6H_8(OH)_6 + 3PbCO_3 + Pb(NO_3)_2.$$

Endlich wurde noch der Versuch gemacht, dem Mannitbleinitrate durch Einwirkung von überschüssigem Ammoniak die Salpetersäure gänzlich zu entziehen; die Verbindung wurde indessen auf diese Weise nicht geändert, weder bei längerem Digerieren mit viel Ammoniak, noch beim Kochen damit. (Monatsh. f. Chem. **6**. 198—203. [5.*] März. Bielitz.)

L. Henry, *Über primäre Haloidderivate des Äthyläthers*. Um zum Bernsteinsäureglykoläther zu gelangen, hat der Vf. vor etwa zwei Jahren die primären Haloidderivate des Äthers $XCH_2—CH_2(OC_2H_5)$ dargestellt. Den Ausgangspunkt bildete der Jodäther, $JC_2H_4(OC_2H_5)$, welchen BAUMSTARK 1874 dargestellt hat und auf welchen DEMOLE später zurückgekommen ist.

Primärer Monojodäthyläther, $JCH_2—CH_2(OC_2H_5)$. Derselbe entsteht bekanntlich durch Einwirkung von Äthylenjodid auf Alkohol; die Ausbeute ist gering, da der gröfsere Teil Jodids sich in C_2H_4 und freies Jod spaltet.

Der Vf. hat konstatiert, dafs sich hierbei als Nebenprodukte Äthyljodid und Äthyläther bilden.

FRIEDEL hat früher die Einwirkung der Jodwasserstoffäther auf die Alkohole studiert; in dieser Eigenschaft wirkt das Äthylenjodid, und die Bildung von Jodäther ist ein interessantes Beispiel der unvollständigen Reaktionen, welche die Äthylenderivate, $XCH_2—CH_2X$, im allgemeinen geben, obgleich sie symmetrische Doppelverbindungen sind. Obgleich DEMOLE bereits konstatiert hat, dafs der so erhaltene Monojodäther, wenigstens in bezug auf die Flüchtigkeit, identisch ist mit dem, welcher durch die Einwirkung von Phosphorjodid auf Monoäthylglykol, $C_2H_4{<}^{OH}_{OC_2H_5}$ entsteht, so hat der Vf. die Natur der Äthylenverbindungen durch einen direkten Versuch festgestellt, nämlich durch die Einwirkung von Natriumalkoholat, $NaO—C_2H_5$. Der Monojodäther wirkt sowohl auf das trockne Alkoholat, als auch in alkoholischer Flüssigkeit lebhaft ein, wobei zwei leicht zu trennende Produkte entstehen.

1. *Oxäthyläthylen*, $H_2C{=}CH(OC_2H_5)$, Siedep. 35°, und 2. Diäthylglykol, $C_2H_4{=}(OC_2H_5)_2$, Siedep. 121—122°. Die Bildung dieses so charakteristischen Produktes gestattet für den Monojodäther keine andere Formel als $JCH_2—CH_2(OC_2H_5)$.

Indem BAUMSTARK seinen Jodäther in einem geschlossenen Gefäfs mit Natriumäthylat auf 150° erhitzte, erhielt er Acetal $CH_3—CH(OC_2H_5)_2$. Hierauf gestützt, gab er seiner Verbindung die Formel $CH_3—CH{<}^{J}_{OC_2H_5}$ und betrachtete sie als ein Aethylidenderivat. Unter viel einfacheren und normaleren Bedingungen konnte der Vf. niemals die Bildung von Acetal beobachten.

Den bekannten Eigenschaften des primären Monojodäthers fügt der Vf. noch folgendes hinzu: spez. Gewicht 1,6924 bei 0°; Dampfdichte gefunden 6,91; ber. 6,91; läfst sich in reinem Zustand (destilliert über pulverigem Silber) lange Zeit aufbewahren, ohne sich zu bräunen.

Die rasche Veränderung des unreinen Produktes rührt nach dem Vf. von geringen Mengen mitüberdestillierten Äthylenjodids her. Durch Wasser wird der Äther weder

gelöst, noch verändert; diese Stabilität ist für sich allein schon eine Bestätigung der Äthylennatur des Körpers; die Äthylidenderivate lösen sich in Wasser und zersetzen sich damit rasch.

Oben wurde bereits die Einwirkung von Natriumalkoholat auf diesen Körper erwähnt. Alkoholisches Kali wirkt weit energischer. Es entstehen dieselben Produkte, hauptsächlich $H_2C=CH(OC_2H_5)$, Siedepunkt 35°.

Durch Natrium wird der Äther nur in der Wärme angegriffen. Die Reaktionsprodukte sind Diäthylglykol $C_2H_4(OC_2H_5)_2$ und Oxäthyläthylen $H_2C=CH(OC_2H_5)$.

Fein verteiltes Silber wirkt auf Monojodäther selbst in der Siedehitze nicht ein. Es gelingt nicht, durch Einwirkung von Metallen die beiden Reste $(C_2H_5O)CH_2-CH_2-$ von 2 Molekülen des Monojodäthers miteinander zu verbinden.

2. *Monobromäthyläther.* $BrCH_2-CH_2(OC_2H_5)$ entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf den vorhergehenden. Er bildet eine farblose, klare Flüssigkeit von stechendem, aber angenehmem Geruch und ist sehr beständig im Licht: durch Wasser wird er weder gelöst noch verändert; sein spez. Gewicht ist 1,3704 bei 0°; er siedet unter einem Druck von 755 mm bei 127—128°; Dampfdichte gefunden 5,29, ber. 5,28. Gegen alkoholisches Kali und Natriumäthylat verhält er sich wie das Jodderivat. Mit Cyankalium entsteht das Nitril $(C_2H_5O)CH_2-CH_2-C_2$, Siedepunkt 172°, und Äthylencyanid $C_2H_4-(CN)_2$. Der Vf. wird später auf diese etwas komplexe Reaktion zurückkommen.

Mit Antimonpentachlorid $SbCl_5$ verbindet sich der Bromäther zu einem festen Derivat, aus welchem er wieder unverändert abgeschieden werden kann, wenn man das $SbCl_5$ durch Wasser zersetzt. Das Antimonpentachlorid verhält sich also gegen diese Körper wie gegen Äthyläther, indem es seine Einwirkung ausschliefslich auf die Seite $-CH_2(OC_2H_5)$ ausübt und die Seite $-CH_2Br$ vermeidet.

Diese Reaktion hat den Vf. überrascht in Anbetracht der Energie, mit welcher dieser Körper die Bromwasserstoffäther angreift.

3. *Monochloräthyläther* $ClCH_2-CH_2(OC_2H_5)$. Er bildet sich ausschliefslich aus dem Jodderivat, sei es durch Einwirkung von Chlor oder von $SbCl_5$, hauptsächlich aber durch Einwirkung von Chlorjod JCl in Wasser gelöst. Er ist dem Bromderivat durchaus analog, aber weniger stark riechend; er siedet bei 107—108°, bei gewöhnlichem Druck; Dampfdichte gefunden 3,73 (ber. 3,74); spez. Gewicht im flüssigen Zustand 1,0572 bei 0°. Er ist gegen die Einwirkung des Lichtes und des Wassers sehr beständig und läfst sich als klare, vollkommen neutrale Flüssigkeit unbegrenzt lange aufbewahren.

Von den entsprechenden Äthylidenverbindungen $CH_3-CH\langle^{X}_{OC_2H_5}$ kennt man bis jetzt nur das Chlorderivat von Wurtz und Frapolli. Nach der von diesen angewendeten Methode hat der Vf. das Bromderivat $CH_3-CH\langle^{Br}_{OC_2H_5}$ dargestellt. Es ist eine farblose, leicht veränderliche, bei 105° unter gewöhnlichem Druck siedende Flüssigkeit, spez. Gewicht 1,0632 bei 12°, löst sich in Wasser und zersetzt sich damit rasch.

Man sieht, dafs die aldehydischen Haloidderivate —CHX des Äthers ein ganz anderes Verhalten zeigen, als die primären Derivate $-CH_2X$. Diese sind beständig, unveränderlich, unlöslich in Wasser und dadurch unzersetzbar.

Jene sind leicht veränderlich, löslich in Wasser und sich damit rasch zersetzend. Übrigens haben die primären Derivate höhere Siedepunkte, als die sekundären, aldehydischen Derivate. (C. r. **100**. 1007—9. [13.*] April.)

L. Troost. *Bemerkungen über einige kritische Äufserungen von Friedel in bezug auf das Chloralhydrat.* In einer Biographie von Wurtz hat Friedel einige kritische Bemerkungen über die Versuche von Troost bezüglich der Dissociation des Chloralhydrats gemacht; darauf sieht sich der Vf. veranlafst, zur Richtigstellung der Sache einiges zu erwidern, namentlich in Bezug auf den Sinn des Wortes Dissociation. (Bull. Paris **43**. 366—367. 20. April, Paris Soc. Chim.)

L. Henry, *Über die Flüchtigkeit der sauerstoffhaltigen Nitrile.* — (C. r. **100**. 1075 bis 1077. [20*] April.)

A. Béchamp, *Über optische Inaktivität der Cellulose und besonders derjenigen, welche aus ihrer Lösung in Schweizer'scher Flüssigkeit abgeschieden wird.* (C. r. **100**. 368—370. [9.*] Februar.)

W. H. Shenstone, *Chlorierung des Phloroglucins.* Der Vf. hat dieselbe bewirkt, indem er das Phloroglucin in Kohlenstofftetrachlorid suspendierte und auf 0° abkühlte. Unter diesen Umständen bildet sich ein Trichlorderivat $C_6Cl_3(OH)_3$, welches mit $3H_2O$ in feinen Nadeln krystallisiert. In seinen Eigenschaften und seinen Reaktionen ist es dem

bekannten Tribromphloroglucin sehr ähnlich und kann deshalb als ein dem letzteren entsprechendes Derivat angesehen werden. (Chem. News **51**. 199. 24[16] April, London, Chem. Soc.)

Kleine Mitteilungen.

Über abnormen Verlauf der Mostgärung unter verschiedenen ungünstigen Bedingungen und den Einfluſs der letzteren auf die Zusammensetzung des sich ergebenden Weines, von MAX BARTH. (Fortsetzung aus Nr. 20). Schon aus Tabelle I geht hervor, daſs das Entfernen fast aller ursprünglich vorhandenen Hefekeime und suspendierten Nährstoffe eine auſserordentliche Verzögerung der Vergärung hervorruft. Während der unfiltrierte Most nach sechs Monaten längst völlig hell geworden war, standen die übrigen Proben zu dieser Zeit noch weit in der Gärung zurück, ja sie hatten nach elf Monaten damit noch nicht vollkommen abgeschlossen und fingen an erst nach zwölf Monaten sich zu klären und die Hefe abzusetzen.

Tabelle II.

Einfluſs des Entziehens der Hefekeime oder Hefenährstoffe auf die Gärung.

Vergärungsart	Versuchs-Nr. nach Tabelle I	Weingeist Vol.-Proz.	Extrakt Prozent	Asche Prozent	Freie Säure Prozent	Weinstein Prozent	Polarisat. n. Ventzke-Soleil	Zucker Prozent
							Grad	
Unfiltriert, normal vergoren	1	13,5	1,730	0,140	0,51	0,14	0	0,01
Vergoren unter Abscheid. od. Tötung d. vorhand. Hefekeime, Abscheid. d. vorh. suspendiert. u. eines Teiles d. gelöst. Hefenährstoffe durch einmal. oder wiederholt. Filtrieren u. resp. Kochen	2	13	2,966	0,148	0,47	—	— 5,4	1,33
	3	13,5	2,660	0,200	0,59	—	— 2,5	0,76
	4	12,5	6,220	0,218	0,97	—	—16,3	4,31
	5	11,2	9,600	0,202	0,68	—	—25,6	7,7
	6	11,4	5,300	0,200	0,82	—	—14,8	3,3

Alle filtrierten Proben beendigen die Gärung bei höherem spezifischen Gewichte als die unfiltrierten; sie haben zum Teil weniger Weingeist gebildet, zum Teil noch neben dem Zucker mehr Extraktbestandteile in Lösung behalten, oder eine gewisse Menge Zucker in nicht vergärbare Extraktstoffe umgewandelt.

Im allgemeinenen verläuft die Gärung bei diesen Versuchen in demselben Maſse langsamer, als neue Erschwerungsmomente hinzutreten. Nur in den letzten zwei Monaten vergärt 3 etwas rascher und weiter als 2, während 4, dem der gröſste Teil gerade der eiweiſsartigen Nährstoffe durch Filtrieren nach dem Kochen genommen worden ist, eine sehr ansehnliche Menge Zucker nicht mehr zu vergären vermag. Dazu kommt, daſs in dem Weine durch zeitweilig ungenügenden Luftabschluſs (Verdunsten des Wassers im aufgesetzten Röhrchen) ein starker Essigstich sich entwickelt hat, und daſs zugleich eine gewisse Menge Zucker zu Schleim, der Wein daher zäh (fadenziehend, lang) geworden ist.

5 und 6 sind als Parallelproben anzusehen, doch verlief die Gärung bei 6 gerade nach den ersten Filtrationen erheblich flotter als bei 5, später wird unter Mitwirkung des Einflusses von Essigstich die Weitergärung auch von 6 äuſserst schwach; nach der letzten Filtration, nach elf Monaten, trübten sich die Weine kaum noch in irgend merklicher Weise.

Es tritt also wirklich bei diesen Versuchen eine solche Erschöpfung, zum Teil an Hefekeimen, zum Teil an Nährstoffmaterial ein, daſs zuletzt recht erhebliche Mengen von Zucker (bei Versuch 5, wo der Most innerhalb elf Monaten sechsmal filtriert worden war, nahe an 8 p. c.) im klar gewordenen Wein unvergoren zurückbleiben. Infolge der geringeren Gärung behalten die klaren Weine auch mehr gelöste Mineralbestandteile zurück.

Tabelle III.

Einfluſs der Essigsäure auf die Gärung.

Vergärungsart		Versuchs-Nr. nach Tabelle I	Weingeist Volumproz.	Extrakt Prozent	Asche, Proz.	Freie Säure Prozent	Flücht. Säure Prozent	Polarisation nach Ventzke-Soleil	Zucker, Proz.
Vergoren unter Zusatz gesteigerter Mengen von Essigsäure	mit 0,1 p. c. Essigsäure	7	12,3	2,48	0,158	0,59	0,20	Grad — 3,7	0,83
	mit 0,2 p. c. Essigsäure	8	11,4	3,95	0,160	0,72	0,30	—11	2,00
	mit 0,3 p. c. Essigsäure	9	5,7	12,44	0,256	1,77	1,00 !	— 2,7!	6,25
		Vgl. hierzu 13							

Die für die Gärung nachteilige Wirkung eines Gehaltes von 0,1 p. c. Essigsäure ist aus Versuch Nr. 7 nicht mit Deutlichkeit zu ersehen, denn dieser Most vergärt sogar etwas flotter als der filtrierte Nr. 2 ohne Essigsäurezusatz; tritt aber dieses Gärungshemmnis zu anderen, wie der Erschöpfung an Hefenährstoffen durch Zuckerzusatz, hinzu, so zeigt sich bei Vergleich der Ergebnisse von den Versuchen 12 und 13 die schädliche Wirkung auch von 0,1 p. c. Essigsäure vollkommen deutlich.

Bei 0,2 p. c. Essigsäure (Nr. 8) verläuft die Gärung von Anfang an erheblich langsamer als bei 0,1 p. c., sie hält aber zunächst noch ziemlich Schritt mit der der einfach filtrierten Probe Nr 2; erst vom neunten Monat ab bleibt Nr. 8 um 5° Öchsle hinter Nr. 2 zurück und schliefst zuletzt mit einem um 6° Öchsle höheren spezifischen Gewichte ab; im Vergleich zu Nr. 7 bleibt Nr. 8 am Ende um beinahe 8° Öchsle zurück, behält um 1,47 p. c. mehr Extrakt, davon 1,17 p. c. mehr unvergorenen Zucker. Die flüchtige Säure vermehrt sich bei 7 und 8 um 0,1 p. c. im Vergleich zum zugesetzten Quantum.

Noch viel stärker ist die Verzögerung und Einschränkung der Gärung bei Zusatz von 0,3 p. c. Essigsäure zu dem filtrierten Most (Nr. 9). Dieser Most verliert in den ersten vier Monaten durch Vergärung nur etwa 30° Öchsle, in den nächsten drei Monaten nur 9°, in den folgenden zwei Monaten nur 3° am spezifischen Gewichte; dann wird die Gärung wieder etwas flotter, die Verminderung im nächsten Monate beträgt 3,5°, in den letzten zwei Monaten fast 9°. Es findet in zwölf Monaten eine Gesamtverminderung um nur 55° Öchsle statt, also um 36° weniger als bei Versuch 8 (0,2 p. c. Essigsäure). Die Gärung hört bei einem spezifischen Gewichte von noch 38° Öchsle völlig auf. Aber erst die eingehendere chemische Untersuchung (Tabelle III, 9) zeigte, welche interessante, total abnorme Veränderungen hier unter der gleichzeitigen Einwirkung mehrerer zum Teil starker Gärungshindernisse stattgefunden haben. Die flüchtige Säure hat sich um 0,7 p. c. im Vergleich zur zugesetzten Menge vermehrt; unter dem Einflusse dieser Essigbildung ist nun auch eine Umwandlung des Zuckers vor sich gegangen; derselbe hat sein Linksdrehungsvermögen fast gänzlich verloren und reduziert nur noch teilweise FEHLING'sche Lösung. Die grofse Extraktgeschwindigkeit besteht also neben wenig Zucker schon zum wesentlichen Teile aus Mannit, zum Teil aus anderen, optisch inaktiven oder rechtsdrehenden, FEHLING'sche Lösung noch reduzierenden, in Weingeist noch nicht merklich unlöslichen Zwischenprodukten, welche wohl schliefslich in Schleim beim Zähwerden übergehen. So wenigstens erklärt sich das Mifsverhältnis zwischen Linkspolarisation und Reduktionsvermögen für FEHLING'sche Lösung und das noch gröfsere Mifsverhältnis zwischen diesen beiden Faktoren und der vorhandenen Gesamtextraktmenge.

Der hier konstatierte schädliche Einfluſs der Essigsäure auf den Verlauf der Gärung und insbesondere ihr ganz spezifischer Einfluſs auf die Zusammensetzung des sich ergebenden Weines soll in einer besonderen Abhandlung noch eingehender besprochen und durch die Ergebnisse noch anderer Versuche belegt werden.

Tabelle IV.

Einfluſs der schwefligen Säure auf die Gärung.

Vergärungsart	Versuchsnr. nach Tabelle II	Weingeist Volumproz.	Extrakt Prozent	Asche, Proz.	Freie Säure Prozent	Polarisation nach Ventzke-Soleil	Zucker, Proz.	Spez. Gewicht nach 12 Monaten
						Grad		
Vergoren unter Zusatz gesteigerter Mengen von Calciumdisulfit (saurer schwefligsaurer Kalk)	10	13,5	2,07	0,144	0,50	0	0,25	0,9913
	11	13	2,11	0,146	0,49	0,6	0,30	0,9920
	4*		6,96					1,0150
	5*		9,87					1,0268

Der Verlauf der Gärung in den Versuchen 10 und 11 bei einem Zusatze so geringer Mengen schwefliger Säure ist ein relativ schneller, und die Wirkung der schwefligen Säure hier nur beim Vergleiche beider Versuche untereinander, sowie schlieſslich daran zu erkennen, daſs beide Flüssigkeiten nach Maſsgabe ihres Gehaltes an schwefliger Säure die Gärung bei einem höheren spezifischen Gewichte abschlieſsen, als der normal vergorene Wein; es bleibt in 10 0,25, in 11 0,30 p. c. Zucker unvergoren. Auch hier haben jedenfalls Umwandlungen sehr geringer Mengen von Zucker in unvergärbare Extraktbestandteile stattgefunden.

Deutlich ergiebt sich der hemmende Einfluſs von selbst so kleinen Mengen schwefliger Säure wie 1 mg per Liter zu erkennen, wo schon andere gärungsverzögernde Momente vorhanden sind, deren Wirkung dadurch unzweifelhaft verstärkt wird.

Von Versuch 4, bei welchem der filtrierte Most gekocht und dann wieder filtriert, und von Versuch 5, dessen Wein innerhalb 11 Monaten wiederholt (sechsmal) filtriert worden war, wurden nach 11 Monaten die erhaltenen, noch in sehr schwacher Gärung befindlichen Weine geteilt, und je die eine Hälfte ohne besonderen Zusatz, die andere Hälfte unter Zusatz von 1 mg schwefliger Säure per Liter weiter vergären gelassen.

Während die zusatzlosen Proben nun innerhalb eines Monates von einem spezifischen Gew. (4) 1,0070, und (5) 1,0275 bis zu (4) 1,0123 und (5) 1,0262 mit resp. 6,22 und 9,60 p. c. Extrakt vergoren, zeigten die Proben mit dem Zusatze von schwefliger Säure nach 12 Monaten noch (4*) 1,015 spez. Gewicht mit 6,96 p. c. Extrakt, und (5*) 1,0268 spez. Gewicht mit 9,87 p. c. Extrakt.

Tabelle V.

Einfluſs der Erschöpfung an Hefenährstoffen durch Zusatz von mehr Zucker zu dem angegorenen Moste, als die vorhandene und neu gebildete Hefe vollständig zu vergären vermag.

Vergärungsart	Versuchsnr. nach Tabelle I	Weingeist Volumproz.	Extrakt, Proz.	Asche, Proz.	Freie Säure Prozent	Polarisation nach Ventzke-Soleil	Zucker, Proz.
						Grad	
Nach viermonatl. Gärung Zusatz v. je 15 p. c. Zucker und bei 13 noch 0,1 p. c. Essigsäure	12	12,9	20,5	0,164	0,48	32,4 Links	12,5
	13	13,5	21,3	0,164	0,60	28,8 Links	18

Obwohl der vorhandene Zucker vollständig ausreichend wäre, um die Weine bis an die obere Grenze des Weingeistgehaltes vergären zu lassen, welchen normale Hefezellen für ihre Zucker zersetzende Thätigkeit, ihre Lebensfähigkeit, noch ertragen können, also auf 17- 18 Vol.-Proz. Weingeist, so haben doch diese Proben 12 und 13 kaum so viel und nicht mehr Weingeist gebildet, als der Wein ohne Zuckerzusatz, ein Beweis, daſs die in dem Moste vorhandenen Hefenährstoffe nur so viel Hefe arbeitsfähig zu erhalten vermögen, als zur Erzeugung von 13,5 Volumprozent Weingeist erforderlich sind; den zugesetzten Zucker vermag die Hefe wohl noch zu invertieren, aber zur Gärungszersetzung desselben fehlt ihr, wie man sich wohl ausdrücken

kann, die Kraft; sie wird erschöpft, weil sie in dem Moste keine weiteren Nahrungsstoffe mehr vorfindet.

Wir dürfen ja nach dem heutigen Stande unseres Wissens von den biologischen Verhältnissen der Hefe die Zerlegung des Zuckers in Weingeist und Kohlensäure als eine Art mit dem Stoffwechselprozesse eng verknüpfter Arbeitsleistung der Hefe betrachten; um hierzu befähigt zu sein, bedarf sie, wie jeder arbeitende Organismus, ausreichender Ernährung, die ihr hier in den Nichtzucker- und vornehmlich in den stickstoffhaltigen Bestandteilen des Mostes geboten wird. Sobald diese letzteren von der Hefe verbraucht sind und neue ihr nicht mehr geboten werden, hört ihre normale Funktionsfähigkeit, und zuletzt jede Funktionsfähigkeit auf. Die verhältnismäßige Armut des vorliegenden Mostes also an stickstoffhaltigen Nährstoffen ist der Grund, weshalb die Hefe, auch wenn ihr noch reichlich Zucker geboten wird, nicht mehr davon zu zersetzen vermag, als zur Erzeugung von 13,5 Volumprozent Weingeist gehören. (Schluß folgt.)

Zur Bestimmung hoher Temperaturen, von H. Seger. Der Vf. verwendet hierzu bis zur Schmelzhitze des Goldes Legierungen von Silber und Gold, für höhere Temperaturen solche von Gold und Platin. Wenn jedoch letztere über 15 p. c. Platin enthalten, 1200°, so haben sie den Nachteil, ungleichmäßig zu schmelzen, so daß eine an Gold reichere Legierung aussaigert. Für hohe Hitzegrade sind daher zu Tetraeder geformte Gemische aus gemahlenem Feldspat und feuerfestem Thon zu empfehlen. Bringt man nun in der Wand oder der Einsetzthür eines Brennofens eingemauerte Schauröhren oder Gucklöcher an, und stellt diese kleinen Tetraeder von etwa 2—3 cm Höhe im Ofen im Sehfelde dieser Schaulöcher auf, so sieht man, wenn die Hitze der Schmelzwärme dieser Pyroskope sich nähert, zuerst die dünne Spitze sich neigen und allmählich das Tetraeder niederschmelzen. (Thonindustriezig. 1885. 104—21.)

Inhalt: André, G., Ammoniakalisches und basisches Kupfersulfat 423. — Bärwald, C., Molybdän 424. — Baker, H., Natriumorthovanadate 425. — Barth, M., Mostgärung 429. — Béchamp, A., Optische Inaktivität der Cellulose 423. — Berthelot u. Ogier, Untersalpetrige Säure 420. — Bleekrode, L., Brechungsexponenten kondensierter Gase 417. — Cailletet, L., Verflüssigung des Sauerstoffes 418. — Cleve, P. T., Didymverbindungen 423. — Debray, H., Cassius'scher Purpur 423. — Divers, E., Konstitution ungesättigter Sauerstoffsalze und Einwirkung von Oxychlorid auf Sulfite u. Nitrite 419. — Divers, E., und T. Haga, Bildung von Hyponitriten aus Stickoxyd 420; Barium- und Bleinitrosulfat 420. — Divers, E., und T. Shimidzu, Einwirkung von seleniger Säure auf Schwefelwasserstoff 419. — Frankland, P. F., Leuchtkraft der Kohlenwasserstoffe 426. — Grandeau, H., Phosphate 421. — Grosshans, J. A., Anwend. des Gesetzes der Dichtezahlen auf Lösungen 418; Dichte der Substanzen 418. — Henry, L., Primäre Haloidderivate des Äthyläthers 427; Flüchtigkeit der sauerstoffhaltigen Nitrile 428. — Hensgen, C., Neue Doppelsalze der Chromsäure 423. — Klein, D., und J. Morel, Dimorphismus des Tellurigsäureanhydrids 420. — Landolt, H., Dauer der Reaktion zwischen Jodsäure und schwefliger Säure 420. — Martinon, Reduzierende Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes 421. — Pfordten, O., Freiherr von der, Absorptionsmittel für Sauerstoff 418. — Roozeboom, H. W. Bakhuis, Dissociation der Hydrate der schwefligen Säure des Chlors und Broms 420; Dissociation des Hydrates der Bromwasserstoffsäure 420; Löslichkeit der Bromwasserstoffsäure 420; Dissociation des Bromwasserstoffhydrates 420. — Schiff, H., und R. Sestini, Verbb. der arsenigen Säure mit Jod- und Bromkalium 421. — Seger, H., Zur Bestimmung hoher Temperaturen 432. — Shenstone, W. H., Bunsenbrenner 418; Krystallis. basisches Kupfersulfat 424; Chlorierung des Phloroglucins 428. — Smolka, A., Drittelbleinitrat und Pentaplumbotrinitrat 418; Mannitbleinitrat 428. — Troost, L., Chloralhydrat 428. — v. Wroblewsky, S., Gebrauch des siedenden Sauerstoffes, Stickstoffes, Kohlenoxydes und Luft als Kältemittel 418.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraße 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 6 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 23. **Chemisches** 10. Juni 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

D. Tommasi, *Über Elektropseudolyse.* Man weifs, dafs zur Zersetzung von 1 Mol. Wasser in seine Elemente genau 69 cal nötig sind, und dafs demnach jede Reaktion, welche diese Wärmemenge nicht entwickelt, unfähig ist, diese Zersetzung hervorzubringen. Andererseits ist bekannt, dafs man durch aufserordentlich schwache galvanische Ströme die Zersetzung des Wassers bewirken oder vielmehr indirekt mit Hilfe der Polarisation nachweisen kann.

Becquerel war einer der ersten, welche sich hierüber ausgesprochen haben: „Es ist eine durch unsere Versuche festgestellte Thatsache, dafs die geringste Entladung, selbst diejenige, die man durch einen mit Wolle geriebenen Siegellackstab erzielt, hinreichend ist, um die Platten zu polarisieren, und ihnen die Fähigkeit erteilt, einen Strom im umgekehrten Sinne zu erzeugen, was als ein Beweis der elektrochemischen Zersetzung der Flüssigkeit angesehen werden mufs. Denn wie könnte man die Gegenwart der Zersetzungsgase ohne Zersetzung annehmen?“

Seitdem haben mehrere Physiker diese Versuche wiederholt und sind immer wieder zu demselben Resultate gekommen.

Wenn man sich statt der statischen Elektrizität eines Voltastromes bedient, so sind die Wirkungen nicht minder überraschend.

So konnte z. B. Flemming die Polarisation der Elektroden eines Voltameters mit angesäuertem Wasser bewirken unter Anwendung einer elektromotorischen Kraft, welche nur $^1/_{9000}$ Daniell entsprach.

Hier stehen also anscheinend zwei gut untersuchte und sicher festgestellte Thatsachen miteinander in Widerspruch. Einerseits die zur Zersetzung des Wassers nötige Wärmemenge, und andererseits die Elektrolyse derselben Flüssigkeit, bewirkt durch einen Strom, der weit weniger als 69 cal entspricht.

Dieser Widerspruch läfst sich leicht erklären, wenn man die Dissociation berücksichtigt. Man weifs aus den Untersuchungen von H. Sainte-Claire Deville, dafs die zusammengesetzten Körper, z. B. das Wasser, durch die Wärme allein, bei einer weit niedrigeren Temperatur zersetzt werden können, als diejenige ist, welche durch die Verbindung der Elemente erzeugt wird; diese Zersetzung hört auf, sobald das Gemenge der daraus entstehenden gasförmigen Elemente eine gewisse Spannung, die sogen. Dissociationsspannung, erreicht; wenn man umgekehrt die Verbindung von 2 g Wasserstoff mit 16 g Sauerstoff bewirkt, um Wasser zu erzeugen, so verbinden sich diese Gase bei der hohen Verbrennungstemperatur nicht vollständig, und es bleibt immer ein Teil derselben dissociiert zurück.

Nimmt man nun an, dafs das Wasser immer, bei welcher Temperatur man die Elektrolyse auch bewirken mag, Spuren von nicht verbundenem Wasserstoff und Sauerstoff enthält, deren Moleküle gleichwohl einander nahe genug stehen, um gegenseitig derart anziehend aufeinander einzuwirken, dafs sie sich nicht frei entwickeln können, so läfst sich leicht einsehen, weshalb man durch eine sehr geringe elektromotorische Kraft bereits

die Polarisation der Elektroden bewirken kann. Allein in diesem Falle würde die Polarisation nicht die Folge einer wirklichen chemischen Zersetzung sein, weil der elektrische Strom nur den kleinen Bruchteil der dissociierten Elemente geschieden hat, eine Arbeit, welche nicht mit der verglichen werden kann, die nötig ist, um die Zersetzung der chemisch gebundenen Atome zu bewirken. Hieraus würde folgen, dafs man bei der Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom zwei Phasen zu unterscheiden hat: in der ersten werden die bereits dissociierten Elemente nur nach den Elektroden hin bewegt, und in der zweiten entwickeln sich die Zersetzungsprodukte.

Ist nun die elektromotorische Kraft, in Kalorien ausgedrückt, kleiner als die Zersetzungswärme des Wassers, so wird keine Elektrolyse, sondern nur eine Trennung der dissociierten Elemente stattfinden; ist daher die elektromotorische Kraft höher als 69 cal, so tritt die wirkliche Zersetzung ein.

Um von vornherein über diesen Punkt jede Konfusion zu vermeiden, schlägt der Vf. vor, den Ausdruck *Elektrolyse* für jede durch Elektrizität bewirkte chemische Zersetzung beizubehalten und die bloſse Trennung der dissociierten Elemente als *Elektropseudolyse* zu bezeichnen.

Was hier von der Zersetzung des Wassers gesagt ist, gilt ebenso von derjenigen der Salzlösungen, der Säuren und der Alkalien. So kann man z. B. auch für das Chlorammonium konstatieren, dafs dasselbe durch einen Strom, dessen elektomotorische Kraft, in Kalorien ausgedrückt, kleiner ist, als die Zersetzungswärme dieses Salzes, in wahrnehmbarer Weise zersetzt wird, indem sich Ammoniak am negativen und Salzsäure am positiven Pole nachweisen läfst. Dies würde ebenfalls eine Elektropseudolyse sein, weil der Strom nur die Dissociationsprodukte des Chlorammoniums geschieden hat. Um eine wahre Elektrolyse zu bewirken, müfste man einen Strom anwenden, dessen elektromotorische Kraft, in Calorien ausgedrückt, gröfser ist, als die Zersetzungswärme des Salzes. (Bull. Par. **43**. 418—20.)

A. d'Arsonval, *Über die Unterdrückung der salpetrigen Dämpfe im Bunsen'schen Elemente und über ein neues, sich selbst durch die Luft depolarisierendes Element.* Die Unterdrückung der salpetrigen Dämpfe im BUNSEN'schen Elemente hat verschiedene Erfinder beschäftigt. In einer neuen Mitteilung schlägt A. DUPRÉ (S. 373) vor, dem Kaliumdichromat zu diesem Zwecke Salpetersäure zuzusetzen. Dieselbe Beobachtung ist bereits von RUHMKORFF gemacht worden, welcher sie dem Vf. persönlich 1869 mitgeteilt hatte. ERNEST SAINT-EDME spricht sich darüber (L'électricité appliquée aux arts mécaniques à la marine, aux théâtres etc. 1871. 14, folgendermafsen aus:

„RUHMKORFF hat angegeben, dafs er die Entwicklung der salpetrigen Dämpfe aufhebt, indem er Salpetersäure über Krystallen von Kaliumdichromat filtriert. Die elektromotorische Kraft ändert sich dadurch nicht.“ Der Vf. selbst hat dieses Mittel schon seit langer Zeit angewendet, besonders wenn es sich darum handelt, einen kurzen, sehr intensiven Strom zu erhalten. Allerdings treten die Dämpfe wieder auf, wenn die Säule längere Zeit in Thätigkeit ist. Dies erklärt sich sehr leicht. Solange noch Chromsäure vorhanden ist, oxydiert diese die salpetrigen Dämpfe bis zu dem Momente, wo es sich in Chromnitrat verwandelt. Von jetzt ab funktioniert das Element nur wie ein solches mit verdünnter Salpetersäure. Das Chromsalz, welches durch die Reduktion der Chromsäure entsteht, wirkt auf die Untersalpetersäure nicht ein, diese Eigenschaft kommt, wie bereits PELIGOT gezeigt hat, nur den Chromsalzen zu. Wendet man statt der Schwefelsäure Salpetersäure an, so erniedrigt man den Depolarisationskoeffizient der Flüssigkeit.

Im Jahre 1880 hat der Vf. bei den unten zu erwähnenden Versuchen zur Unterdrückung der salpetrigen Dämpfe ein sehr wirksames, aber sehr wenig praktisches Mittel angewendet, welches er aus diesem Grunde bis jetzt nicht veröffentlicht hat. Dieses Mittel besteht darin, der Salpetersäure Harnstoff zuzusetzen. Dieser wird durch die Untersalpetersäure zersetzt unter Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure. Denselben Effekt erzielt man, wenn man statt des Harnstoffes Urin nimmt. Im letzteren Falle bildet sich infolge des Gehaltes an Schleim ein Schaum an der Oberfläche, aber die Unterdrückung der Dämpfe ist ebenso vollkommen, als mit reinem Harnstoffe.

Der gröfste Übelstand des BUNSEN'schen Elementes in industrieller Beziehung liegt weniger in der Entwicklung der genannten Dämpfe, als vielmehr in einer wahren Verschleuderung der Salpetersäure, welche die notwendige Folge davon ist. Bei einer Reihe von Untersuchungen über verschiedene Säulen hat der Vf. gezeigt, dafs im BUNSEN'schen Elemente der Depolarisation nur etwa 130 g von einem Kilo Salpetersäure zu gute kommen und dafs das Gesamtgewicht der verbrauchten Säure im Mittel das Zehnfache des verbrannten Zinks beträgt, wenn man von der Säule ihre gröfste Arbeit verlangt.

Der Vf. hat verschiedene Versuche gemacht, um auf indirektem Wege aus der Luft ein depolarisierendes Mittel zu schöpfen, welches nichts kostet. Folgendes Verfahren hat ihm bis jetzt die besten Resultate gegeben.

Er umgiebt die Kohle mit einer Lösung von Kupferchlorid in Salzsäure. Bei geöffnetem Strome besitzt das Element eine elektromotorische Kraft von 1,5 Volt. Schliefst man den Strom, so erhält man ungefähr 8—12 Ampère. Die Kupferlösung wird zersetzt, Kupfer scheidet sich auf der Kohle ab, bleibt aber nicht darauf hängen. Bei Gegenwart von Salzsäure und Luft löst sich das Kupfer fast augenblicklich wieder. Man beschleunigt die Lösung durch Vergrößerung der Oberfläche der Kohle und Einblasen von Luft in das poröse Gefäfs. (C. r. **100**. 1165—67. [4.*] Mai.)

2. Allgemeine Chemie.

K. Olszewski, *Erstarrungstemperatur des Stickstoffes und des Kohlenoxydes; Relation zwischen Temperatur und Druck des flüssigen Sauerstoffes.* Durch Verdampfen verflüssigter Gase, z. B. Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd unter sehr niedrigem Drucke erhielt Vf. sehr niedrige Temperaturen. Die Konstruktion des dazu benutzten Apparates gestattete aber keine genaue Messung des Druckes, denn man konnte den Druck nur durch das an der Pumpe angebrachte Manometer messen; dieser ist aber immer geringer, als der in dem Apparate, in welchem sich das verflüssigte Gas befindet, wegen der Reibung innerhalb der engen Verbindungsröhre.

Um diesen Übelstand zu vermeiden, brachte der Vf. ein zweites Manometer ganz dicht neben dem Apparate an und benutzte weitere Röhren; auf diese Weise konnte der Druck, unter dem die Verdampfung des kondensierten Gases erfolgte, bis auf 4 mm erniedrigt und genau gemessen werden. Überdies wurden auch einige Veränderungen an dem Apparate angebracht, welcher zur Abkühlung mittels flüssigem Äthylen diente, und dadurch gelang es, 12—15 ccm Sauerstoff, Kohlenoxyd oder Stickstoff in flüssigem Zustande unter dem kritischen Drucke dieser Gase zu erhalten. Unter einem Drucke von 1 Atm. wurden 5—6 ccm lange Zeit in flüssigem Zustande erhalten. Endlich gelang es, selbst in einem Vakuum von ungefähr 10 mm 2—3 ccm einige Minuten lang flüssig zu erhalten.

Stickstoff. In einer früheren Mitteilung hat der Vf. den Siedepunkt des flüssigen Stickstoffes im Vakuum auf —213° angegeben und dabei bemerkt, dafs die Temperatur vielleicht noch niedriger sein könnte. Durch Wiederholung des Versuches mit einer grösseren Menge flüssigem Stickstoffe in dem verbesserten Apparate hat er sich überzeugt, dafs, wenn man den Druck auf 60 mm erniedrigt, der flüssige Stickstoff fest zu werden beginnt und sich an seiner Oberfläche mit einer opaken Schicht bedeckt. Das Wasserstoffthermometer, dessen er sich bediente, tauchte mit seinem Reservoir ganz in den flüssigen Stickstoff und gab eine Temperatur von —214° an. Bei mehrmaliger Wiederholung dieses Versuches wurde stets die Erstarrung des Stickstoffes an der Oberfläche beobachtet, während er in seinen unteren Schichten flüssig blieb. Ein Druck von 60 mm und eine Temperatur von —214° definieren also den Erstarrungspunkt des Stickstoffes ebenso, wie ein Druck von 35 Atm. und eine Temperatur von —146° seinen kritischen Punkt.

Durch Erniedrigung des Druckes unter 60 mm erstarrte der Stickstoff in seiner ganzen Masse schneeartig. Wurde die Verdünnung auf 4 mm gebracht, so zeigte das Thermometer —225°; dies ist die niedrigste Temperatur, welche der Vf. bis jetzt gemessen hat. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dafs die Temperatur des Stickstoffes unter diesem schwachen Drucke noch um einige Grade niedriger ist, und dafs das Thermometer sie nicht genau angab, weil die schneeige Masse nicht so leicht abkühlt, als eine Flüssigkeit.

Kohlenoxyd. Das Gas wurde aus einem Gemenge von Ameisensäure und Schwefelsäure dargestellt, wodurch man es reiner erhält, als aus Oxalsäure und Schwefelsäure. Die Resultate, welche der Vf. erhielt, stimmen mit den früher angegebenen überein. Wurde der Druck auf 100 mm reduziert, so begann das flüssige Kohlenoxyd zu erstarren, das Thermometer zeigte —207°. Eine neue Druckerniedrigung brachte eine Temperaturerniedrigung hervor; bei —211° war das Kohlenoxyd vollständig zu einer schneeigen Masse erstarrt. Bei einem Drucke von 4 mm zeigte das Thermometer —220,5°. Der Erstarrungspunkt des Kohlenoxydes ist also durch einen Druck von 100 mm und eine Temperatur von —207° charakterisiert.

Sauerstoff. Die Versuche haben zu folgenden Resultaten geführt:

Druck	Temperatur	Druck	Temperatur
50,8 Atm. [1]	—118,8° [2]	13,7 Atm.	—146,8°
49,7 „	—119,5°	12,3 „	—148,6°
47,6 „	—120,7°	10,24 „	—151,6°
46,7 „	—121,6°	8,23 „	—155,6°
45,5 „	—122,6°	6,23 „	—159,9°
43,0 „	—124,0°	4,25 „	—166,1°
40,4 „	—125,6°	2,16 „	—175,4°
38,1 „	—126,8°	1,0 „	—181,4°
36,3 „	—128,0°	9 mm Quecksilb.	—211,5°
34,4 „	—129,0°	4 „ „	noch flüssig
32,6 „	—130,3°		

Bei einem Drucke von 4 mm konnte die Temperatur nicht mehr gemessen werden, weil das Gefäfs des Thermometers nur noch zum Teil in den flüssigen Sauerstoff eintauchte. Es läfst sich aber so viel sagen, dafs bei diesem niedrigen Drucke die Temperatur noch erheblich niedriger, als —211° liegt, und dafs dabei der Sauerstoff nicht erstarrt. Infolge dieser Eigenschaft ist der Sauerstoff gewifs eines der besten Kältemittel. (C. r. **100**. 350—52. [9.*] Februar.)

Berthelot, *Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Detonation in festen und flüssigen explosiven Substanzen.* Der Vf. bestimmte diese Geschwindigkeit, indem er die betreffende Substanz in Röhren explodieren liefs. Es wurde untersucht: Schiefsbaumwolle, Nitrostärke, Nitromannit, Nitroglycerin, Dynamit und Panklastit. Betreff der Einzelheiten der Versuche und der Resultate ist auf das Original zu verweisen. (C. r. **100**. 314—20. [9.*] Febr.)

3. Anorganische Chemie.

F. Isambert, *Über die Einwirkung von Schwefel auf roten Phosphor.* In früheren Untersuchungen (**83**. 468. 469 und 469) hat der Vf. die Verbindungen des Schwefels und Phosphors studiert. Es blieb dabei noch die Thatsache zu erklären übrig, weshalb die Verbindung des roten Phosphors mit dem Schwefel, z. B. bei 180°, plötzlich und unter lebhafter Wärmeentwicklung eintritt, während die Verbindung $P_2 + S_3$ nur etwa 18,4 cal entwickelt und die Transformationsspannung des roten Phosphors bei dieser Temperatur nach Lemoines Beobachtungen sehr gering ist. Der Vf. hat angenommen, dafs diese Erscheinung eine Konsequenz des verschiedenen Zustandes ist, welchen der rote Phosphor besitzt, je nachdem er bei mehr oder weniger hoher Temperatur dargestellt wird, was sich aus den Versuchen von Troost und Hautefeuille ergiebt.

Um diese Annahme zu prüfen, hat er den roten Phosphor dargestellt, indem er den weifsen Phosphor unter den nötigen Vorsichtsmafsregeln in einer geschlossenen Röhre erhitzte. Nach der Abkühlung wurde die kompakte Masse mit siedender Kalilauge behandelt, um eine kleine Menge nicht veränderten weifsen Phosphors zu beseitigen. Der so erhaltene rote Phosphor wurde allmählich bis 260° im Paraffinbade mit Schwefel erhitzt und verband sich nur langsam und unvollständig damit, ohne die geringste Explosion. Erhitzte man stark im Sandbade, so erfolgte die Verbindung ohne Wärmeentwicklung.

Wenn hiernach bei einer Reaktion von rotem Phosphor die Rede ist, so ist es nötig, die Natur desselben genauer zu bestimmen, indem man die Temperatur angiebt, bei welcher er bereitet wurde, oder was vorzuziehen ist, seine Bildungswärme. Der käufliche rote Phosphor, welcher sich mit dem Schwefel bei 180° mit schwacher Explosion verbindet, hat bei seiner Umwandlung nur 4—5 cal für 1 Äq. abgegeben, wie derjenige, welchen Troost und Hautefeuille bei niedriger Temperatur erhalten haben. Der Vf. hat dies durch vergleichende Versuche beobachtet, indem er in das Kalorimeter weifsen Phosphor und roten Phosphor mit in Schwefelkohlenstoff gelöstem Brom behandelte. Der rote Phosphor, welcher bei hoher Temperatur brennt, entwickelte im Augenblicke seiner Bildung mindestens 8 cal für 1 Äq. Die Bildung der Verbindung P_2S_3 aus diesem Körper entspricht einem unbedeutenden thermischen Vorgange, und die Verbindung erfolgt langsam, selbst wenn die Substanz in unfühlbares Pulver verwandelt war. Es ist wahrscheinlich, dafs der Angriff des krystallisierten roten Phosphors noch schwieriger sein wird. Diese Versuche bestätigen die Richtigkeit der von Troost und Hautefeuille über den roten Phosphor ausgesprochenen Ansichten und weisen auf die Notwendigkeit hin, alle Daten eines Versuches anzugeben. (C. r. **100**. 355—56. [9.*] Febr.)

---

[1] Kritischer Druck. [2] Kritische Temperatur.

G. Jacquemin, *Darstellung von Cyan auf nassem Wege.* Als der Vf. eine sehr konzentrierte Lösung von Kupfersulfat auf eine gesättigte Lösung von Cyankalium einwirken liefs, bemerkte er eine sehr tumultuarische Entwicklung von Cyan und eine Temperaturerhöhung um 40°. Diese Entwicklung hat zuerst BALARD (1844) und später LALLEMAND, DUFAU und BONG bei ihrer Untersuchung über die Cyanide des Kupfers beobachtet; BERZELIUS und GERHARDT geben sie in ihren Lehrbüchern an, aber nur GMELIN (Handb. der organ. Chem. 1848) hat sie zur Darstellung von Cyan empfohlen, wobei er bemerkte, dafs hierbei nur die Hälfte des Cyans austritt, und dafs es mit Kohlensäure gemischt sein kann, weil das käufliche Cyankalium Cyanat und Carbonat enthält. Dieses Verfahren ist also unvollkommen.

Die Methode, welche der Vf. empfiehlt, ist dagegen vollkommen, weil alles Cyan des Cyankaliums gewonnen wird und das Gas rein ist.

Er bringt in eine Retorte oder in einen Kolben, welcher auf einem Wasserbade steht, 2 Tle. Kupfersulfat, gelöst in 4 Tln. Wasser, und läfst durch einen Hahntrichter eine konzentrierte Lösung von 1 Tl. reinem Cyankalium zufliefsen. Die Reaktion beginnt bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft, und wenn die Entwicklung langsamer wird, so erhitzt man das Wasserbad, um sie zu vollenden. 10 g chemisch reines Cyankalium ergab auf diese Weise 850 ccm reines Cyan. Käufliches Cyankalium gab dasselbe Resultat, aber das Gas enthielt mitunter Spuren von Kohlensäure.

Da das unbeständige Kupfercyanid sich in Cyan und das beständige Kupfercyanür zersetzt, so wird die Flüssigkeit aus dem Ballon dekantiert und der Niederschlag durch Dekantieren ausgewaschen. Denselben versetzt man dann mit einem geringen Überschusse von Eisenchlorid, worauf sich schon in der Kälte das Cyan zu entwickeln beginnt, und durch gelindes Erwärmen vollständig entweicht. Das Eisenchlorid geht hierbei in Eisenchlorür über, indem es einen Teil seines Chlors an das Kupfercyanür abgiebt, wodurch das Cyan in Freiheit gesetzt wird und Kupferchlorür entsteht; letzteres verwandelt sich dann weiter durch das überschüssige Eisenchlorid in Kupferchlorid.

Nach einem anderen Verfahren kann man den gewaschenen Niederschlag von Kupfercyanür mit Mangansuperoxyd und Essigsäure behandeln, wobei man leicht erwärmt. Es bilden sich die Acetate des Kupfers und Mangans, und Cyan entweicht. Nach Beendigung der Entwicklung versetzt der Vf. den Rückstand in der Retorte mit Schwefelsäure und destilliert die Essigsäure über, welche er zu den folgenden Operationen benutzt. (C. r. **100.** 1005—6. [13.*] April.)

Fritz Raschig, *Über die Einwirkung der Kupferchloride auf Schwefelmetalle.* RAMMELSBERG (**81.** 511) hat die Einwirkung des Kupferchlorides und des Chlorürs auf gewisse Schwefelmetalle eingehend untersucht und nachgewiesen, dafs Schwefelsilber und Schwefelarsen mit Kupferchlorid in Chlormetalle übergehen, während Schwefelkupfer entsteht; ebenso setzte sich Schwefelsilber mit Kupferchlorür in Chlorsilber und Halbschwefelkupfer um. Dagegen zeigte sich, dafs bei Einwirkung der Kupferchloride auf Schwefelantimon, auf lichtes und dunkles Rotgültigerz sehr komplizierte Produkte entstehen. Diese Untersuchungen hat Vf. fortgesetzt.

Zunächst wurde untersucht, ob die bei der Wechselwirkung der Kupferchloride auf gewisse Schwefelmetalle entstehenden Kupfersulfide nicht durch das regelmäfsig im Überschusse angewendete Kupferchlorür, resp. Chlorid in irgend einer Weise angegriffen wurden. Es zeigte sich, dafs in der That zwischen Kupfersulfid und siedender Kupferchloridlösung eine Reaktion vorgeht, bei der kein Oxysulfid (PELOUZE) entsteht, sondern eine mehr oder minder vollständige Chlorierung nach der Gleichung $CuS + CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + S$ stattfindet.

Was zunächst die Ausfällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff anlangt, so wird allgemein angenommen, man müsse das gefällte Kupfersulfid mit Schwefelwasserstoff haltendem Wasser auswaschen, da sonst das Kupfer durch Oxydation teilweise wieder in Lösung gehe. Die Sache verhält sich jedoch anders: Gelöst wird kein Kupfer, auch wenn man das Sulfid mit reinem heifsen Wasser wäscht; wohl aber kommt es öfter vor, dafs nach längerem Auswaschen der Niederschlag trübe durch das Filter läuft. Er geht offenbar, sobald sämtliche gelöste Salze beseitigt sind, in den von SPRING (Ber. Chem. Ges. **16.** 1142) beschriebenen Colloidalzustand über. Giebt man in diesem Falle einen Tropfen Salzsäure auf das Filter, so wird der Colloidalzustand aufgehoben; die Flüssigkeit läuft fast sofort klar ab; es hat sich aber dann eine nicht unbeträchtliche Menge von Kupfersulfid zwischen den Fasern des Filters verteilt und ist durch Abspritzen nicht davon zu entfernen.

Setzt man während des Auswaschens von Zeit zu Zeit einen Tropfen verdünnter Salzsäure auf das Filter zu, so wird dem Übergehen des Kupfersulfides in den Colloidalzustand vorgebeugt, und der Niederschlag läfst sich leicht und vollständig vom Filter abspritzen. Aus heifser Lösung gefälltes Kupfersulfid ist besonders leicht zu filtrieren und

läuft beim Auswaschen mit heifsem Wasser auch ohne Anwendung von Salzsäure niemals trübe durch. Das so entstehende Kupfersulfid ist nicht rein; es wurde vom Vf. nur zu analytischen Zwecken, nicht, wenn es sich um Darstellung reinen Kupfersulfides handelte, aus heifser Lösung gefällt.

Das Kupferchlorid wirkt sowohl in saurer, als auch neutraler, sowie in alkalischer (ammoniakalischer) Lösung kräftig oxydierend, resp. chlorierend auf Kupfersulfid ein; in den beiden ersten Fällen wird vorzugsweise das Kupfer angegriffen, der Schwefel wenig oder gar nicht; im letzten Falle geht der Schwefel zum grofsen Teil in Schwefelsäure über, und es nimmt der Kupfergehalt des Niederschlages zu, indem sich ein Gemenge von Oxysulfiden bildet. Sehr verdünnte Kupferchloridlösungen wirken auf Schwefelkupfer sehr wenig ein, da das entstehende Chlorür sich auf dem Sulfid niederschlägt und den Zutritt des Chlorides und damit seine weitere Einwirkung verhindert. Eine verdünnte Kupferchloridlösung löst nämlich das Chlorür unter geringer Braunfärbung nur in Spuren, während die Löslichkeit, zumal die bei Siedetemperatur, bedeutend zunimmt, wenn man zu konzentrierteren Kupferchloridlösungen übergeht. Dem entsprechend zeigte sich, dafs eine Kupferchloridlösung etwa von der Konzentration 1 : 10 sich gegen Kupfersulfid genau so verhält, wie eine sehr verdünnte Lösung, in welcher Salzsäure oder Chlornatrium in gröfseren Mengen vorhanden ist; das Kupfer wird fast vollständig gelöst und der Schwefel bleibt, durch ein wenig eingeschlossenes Kupfersulfid verunreinigt, zurück. Die geschilderte Wirkung des Chlorides auf das Sulfid ist es auch, welche beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in heifse Kupferchloridlösungen unreine Fällungen verursacht; denn wenn erst ein Teil des Kupfergehaltes einer solchen Lösung als Schwefelkupfer ausgefallen ist, während der Rest sich noch in Lösung befindet, so hat man natürlich ganz dasselbe Verhältnis, als wenn man Kupfersulfid mit Kupferchlorid kocht. Leitet man in eine einigermafsen konzentrierte, oder auch in eine stark mit Salzsäure versetzte Kupferchloridlösung Schwefelwasserstoff, während man sie in lebhaftem Sieden erhält, so scheidet sich zu Anfang nur Schwefel als schwarze zähe Masse und nachher, wenn alles Chlorid zu Chlorür reduziert ist, Kupfersulfür ab.

Mit Blei-, Zink-, Kadmium-, Eisen-, Kobalt-, Wismut- und Zinnsulfid, denen sich wohl eine grofse Reihe anderer Sulfide anschliefsen wird, liefert eine sehr verdünnte Kupferchloridlösung beim Erhitzen Kupfersulfid, mit Zinnsulfür Kupfersulfür. Es ist nicht anzunehmen, dafs konzentrierte Kupferchloridlösung oder verdünnte, mit Salzsäure oder Chlornatrium versetzte sich anders verhalten; analytisch sind diese letzteren Umsetzungen allerdings nicht zu verfolgen; denn sobald das Kupfersulfid gebildet ist, wirken die Lösungen oxydierend ein; der Schwefel bleibt gewöhnlich zum gröfsten Teile unangegriffen zurück, das Kupfer löst sich als Chlorür auf. Unter diesen Umständen verhalten sich alle untersuchten Schwefelmetalle gleich. Bei gewissen natürlichen Schwefelmetallen ist die Einwirkung des Kupferchlorides in kochsalzhaltiger Lösung schon bekannt; sie hat Anwendung gefunden in dem hydrometallurgischen Verfahren von J. F. N. Macay (**82.** 607.)

Durch anhaltendes Kochen einer verdünnten Kupferchloridlösung mit gefälltem Quecksilbersulfid entstand ein orangegelbes Pulver, welches nicht mit dem von Rammelsberg beschriebenen unterschwefligsauren Kupferoxydulquecksilberoxydul identisch zu sein scheint; die Zusammensetzung schwankte zwischen den Werten für $4HgS, 5CuCl$ und für $HgS, CuCl$. Eine ihren Eigenschaften nach mit dem fraglichen Körper übereinstimmende Verbindung wurde in reinem Zustande erhalten, indem man in eine siedende Lösung von 3 Tln. Quecksilberoxyd und 1 Tl. Kupferoxydul in konzentrierter Salzsäure einen kräftigen Strom Schwefelwasserstoff leitete; dieselbe erwies sich der Analyse zufolge als das *Quecksilbersulfidkupferchlorid*, $HgS, CuCl$ (mit dem spez. Gewichte 6,29), welches Heumann (**74.** 755) bereits beschrieben hatte. In dem durch Kochen von Quecksilbersulfid mit neutraler verdünnter Kupferchloridlösung entstandenen Gemische war vorstehende Doppelverbindung als Hauptbestandteil anzunehmen; daneben war das von H. Rose zuerst untersuchte Quecksilbersulfidquecksilberchlorid, $(HgS)_2HgCl_2$, und freier Schwefel vorhanden. Die Reaktion geht also etwa nach folgender Gleichung von statten:

$$5HgS + 2CuCl_2 = 2HgS.CuCl + (HgS)_2HgCl_2 + S.$$

Dafs diese Gleichung nur ungefähr gilt, geht daraus hervor, dafs in dem Prozesse das Verhältnis der beiden Doppelverbindungen durchaus nicht das durch die Gleichung angegebene ist, und dafs ferner im Filtrate sich grofse Mengen von Quecksilberchlorid und auch etwas Schwefelsäure finden.

Äquivalente Mengen von Quecksilberchlorid und Chlorsilber mit Wasser und einem grofsen Überschusse von Chlornatrium gekocht, geben einen homogenen grauen Niederschlag, der die Formel $HgS.AgCl$ besitzt. Quecksilbersulfid, mit Silbernitrat gekocht, nimmt von letzterem eine beträchtliche Menge auf, etwa so viel, dafs ein Körper von der

Zusammensetzung $2HgS.AgNO_3$, entsteht. Die Substanz ist von grauer Farbe und wird am Lichte dunkler. (Inaug.-Dissert. 2. Febr. 1885. II. chem. Labor. d. Berl. Univers.; LIEB. Ann. **228**. 1—29.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Miller, *Gärungsvorgänge im menschlichen Munde.* Nachdem UNDERWOOD und MILLER im Jahre 1881 das Eindringen von Spaltpilzen in kariöses Zahngewebe konstatiert hatten, war eine genaue biologische Untersuchung dieser Pilze sehr wünschenswert. MILLER hat nun aus kariösen Zähnen fünf Arten von Spaltpilzen isoliert. Allen fünf Sorten kommt die Eigenschaft zu, Lösungen von gärungsfähigen Kohlehydraten in Gärung zu versetzen, wobei Milchsäure gebildet wird, und zwar inaktive Äthylidenmilchsäure. Freier Sauerstoff ist für das Zustandekommen dieser Gärungen nicht nötig, wohl aber vielleicht zum Wachstum der Pilze. Die Pilze wirken zugleich invertierend, d. h. sie zerlegen den gärungsunfähigen Rohrzucker in gärungsfähige Glykose.

Schliffe von völlig gesunden Zähnen, der Wirkung dieser Pilze ausgesetzt, wurden rasch entkalkt, und die mikroskopische Untersuchung ergiebt dann massenhafte Bakterien in den Zahnkanälen. Einige über die Einwirkung von Antisepticis auf die Entwicklung dieser Pilze und die durch dieselben hervorgebrachte Milchsäurebildung angestellte Versuche ergaben folgendes Resultat:

Durch	Säurebildung gehemmt	Säurebildung aufgehoben
Sublimat	1 : 500 000	1 : 100 000
Argent. nitric.	1 : 100 000	1 : 50 000
Jod (in Alkohol)	1 : 15 000	1 : 6 000
Jodoform	1 : 10 000	1 : 5 000
Naphtalin	1 : 9 000	1 : 4 000
Senföl	1 : 5 000	1 : 2 000
Kal. hypermang.	1 : 2 000	1 : 1 000
Eucalyptusöl	—	1 : 600
Carbolsäure	1 : 1 000	1 : 500
Salzsäure	1 : 1 000	1 : 500
Natr. carbon.	1 : 200	1 : 100
Salicylsäure (in Alkohol)	1 : 125	1 : 75
Alkoh. absol.	1 : 25	1 : 10

Es liegt auf der Hand, dafs diese Versuche für die Zahnheilkunde, sowie die Zusammensetzung von Zahnpulvern von gröfstem Interesse sind. (D. med. Wochenschr. 1884. Nr. 36; Pharm. Centralh. **26**. 202.)

A. Müntz, *Oxydation des Jods bei der natürlichen Nitrifikation.* Das Natriumnitrat findet sich in den Tropen in Lagern von grofser Mächtigkeit. Beim gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse mufs man den Ursprung dieses Minerales auf die Nitrifikation stickstoffhaltiger organischer Substanzen zurückführen. Der Mechanismus dieser Bildung ist indessen noch nicht vollständig aufgeklärt. Ebenso wenig wissen wir, weshalb der Salpeter sich dort als Natriumnitrat findet, weshalb er mit grofsen Mengen Kochsalz gemischt ist, und endlich, weshalb er Jod enthält, obgleich man sonst an keinem natürlichen Orte das Jod in oxydierter Form findet.

Der Vf. hat eine Untersuchung der Bedingungen unternommen, unter denen sich diese Salpeteranhäufungen gebildet haben; in der vorliegenden Mitteilung behandelt er nur die Gegenwart des Jodates, welches gegenwärtig die Hauptquelle für die Darstellung des käuflichen Jods ist. Wenn die Bildung der Jodsäure auf dieselben Bedingungen zurückzuführen ist, wie die Nitrifikation, nämlich auf die Wirkung eines mikroskopischen Organismus, so dürfte dies ein neues Licht auf die Bildung jener Salpeterlager werfen.

Der Organismus, welcher die Nitrifikation der stickstoffhaltigen organischen Substanzen bedingt, besitzt ein Oxydationsvermögen von aufserordentlicher Energie, denn die Verbrennungen der organischen Substanz, welche durch andere mikroskopische Organismen bewirkt werden, erreichen ihr Ende mit der Bildung des freien Stickstoffes, d. h. diese Basen vermögen den umgebenden Sauerstoff nur auf die leicht verbrennlichen Elemente, welche mit dem Stickstoffe in der organischen Substanz verbunden sind, zu übertragen: auf den Kohlenstoff und auf den Wasserstoff, und dabei wird der Stickstoff fast in seiner ganzen Menge frei. Um letzteren ebenfalls mit Sauerstoff zu verbinden, ist es also nötig, dafs das Nitrifikationsferment eine gröfsere Oxydationskraft besitzt. Man kann

sich fragen, ob dieser Organismus nicht auch anderen Elementen gegenüber eine ähnliche Wirkung ausübt und dieselben in den oxydierten Zustand überführt.

Setzt man zu einem in der Nitrifikation befindlichen Mittel kleine Mengen Jodkalium hinzu, so bemerkt man nicht immer die Oxydation des Jods; wenn man aber die günstigsten Bedingungen für die Nitrifikation, resp. der Temperatur und des Luftzutrittes schafft, so wird das Jod mit in die Oxydationsbewegung hineingezogen, welche den Wasserstoff in Wasser, den Kohlenstoff in Kohlensäure und den Stickstoff in Nitrat umwandelt.

Der Versuch läfst sich leicht ausführen, wenn man in eine nitrifizierbare Flüssigkeit eine kleine Menge Jodkalium, etwa ein Zehntausendstel, hineinbringt. Man läfst dann diese Flüssigkeit langsam auf kalkhaltigen Sand fliefsen, den man mit etwas Ackererde gemischt hat, um die Nitrifikationsferment*e* zuzuführen. Das Sandgemenge befindet sich in einer grofsen Glocke mit Abflufsrohr und wird von der Luft frei durchzogen. Die Flüssigkeit braucht acht bis zehn Tage, um den Sand zu durchdringen; am Ausflufsrohre verdampft sie freiwillig. Die Temperatur beträgt etwa 30°. Unter diesen Bedingungen verläuft die Nitrifikation mit Energie. Der Stickstoff findet sich als Nitrat wieder, und das Jod ist zum Teil in Jodsäure übergegangen.

Wenn man statt der Ackererde eine der Salpetererden anwendet, welche sich in den Tropen so häufig finden, so tritt eine viel raschere Wirkung ein, sowohl in bezug auf die Oxydation des Stickstoffes, als auch auf die des Jodes, ganz, als wenn der Nitrifikationsorganismus in den äquatorialen Gegenden eine gröfsere Energie besäfse, als das einheimische Nitrifikationsferment.

Die Oxydation des Jods in dem Produkte der Nitrifikation ist leicht nachzuweisen, in den ersten Tagen bemerkt man noch einen safranartigen Geruch und kann eine Bläuung der Stärke konstatieren, trotz der Alkalinität des Mittels, was auf eine Oxydation des Jods zu unterjodiger Säure hinweist. Verdampft man den Rückstand bei 100° zur Trockne, so entwickeln sich im allgemeinen reichliche Mengen von Joddämpfen, welche durch die Einwirkung des Jodats auf das Jodid bei Gegenwart geringer Mengen Ammoniumnitrit entstehen. Ist kein Nitrit vorhanden, so wird durch Zusatz einer verdünnten Säure Jod in Freiheit gesetzt. Setzt man zur Vergleichung ein Jodid allein zu einem nitrifizierten Mittel, so tritt keine ähnliche Erscheinung auf. Diese Reaktion und andere noch, auf welche nicht näher einzugehen ist, zeigen, dafs das Jod unter den Produkten der Nitrifikation zum Teil in oxydiertem Zustande vorhanden ist. Der Vf. hat indessen, um keinen Zweifel übrig zu lassen, die Jodsäure zu isolieren versucht. Es gelang ihm dies mit Hilfe des schwer löslichen Bariumjodats, welches durch Konzentration der nitrifizierten Flüssigkeit in pulverförmigem Zustande erhalten werden konnte. Mit Hilfe dieses Bariumjodats lassen sich die Eigenschaften der Jodsäure verifizieren.

Das Jodkalium wird also bei der Nitrifikation zu Jodsäure und zu niedriger oxydierten Produkten verbrannt, ganz ähnlich, wie der Stickstoff zugleich Nitrate und Nitrite bildet. Das Jodat, welches im Chilisalpeter enthalten ist, ist also wahrscheinlich ebenfalls aus Jodkalium entstanden, dessen Gegenwart während der Oxydationsvorgänge, welche die Bildung des Salpeters bewirken, in bezug auf die Frage nach der Entstehung jener Salpeterlager von Interesse ist.

Ebenso, wie es niedere Organismen giebt, welche das Jod oxydieren, existieren andere, welche der Jodsäure wiederum den Sauerstoff entziehen. Diese Reaktion findet in den nicht lufthaltigen Schichten statt, unter denselben Bedingungen, wie die Reduktion der Nitrate. (C. r. **100**. 1136—38. [27.*] April.)

Leo Errera, *Über das Glykogen in den Pilzen.* (Mémoires de l'académie royale de Belgique **37**. 1885; Naturf. **18**. 482—83.)

J. F. Eijkman, *Über die wesentlichen Bestandteile von Illicium religiosum Sieb.* (Shikimi-no-ki): Eugenol; Shikimen und Shikimol (Safrol), Protokatechusäure, Shikiminsäure, Shikimipikrin. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **4**. 32—54.)

M. Nencki und **N. Sieber**, *Untersuchungen über den Blutfarbstoff.* Der wesentlichste Bestandteil der roten Blutkörperchen ist bekanntlich das Hämoglobin, welches sich in Form seiner Sauerstoffverbindung leicht krystallinisch gewinnen läfst. Beim Kochen mit Alkalien spaltet sich das Hämoglobin in einen Eiweifskörper und in Hämatin. Auf letzteres beziehen sich die ausgezeichneten Untersuchungen obiger Autoren. TEICHMANN gelang es, das Spaltungsprodukt des Hämoglobins krystallinisch darzustellen durch Einwirkung von wenig Kochsalz und Eisessig auf Blut in der Wärme. (Häminkrystalle.) Durch Vergleich der Analysen des reinen Hämatins und des Hämins gelangte HOPPE-SEYLER zu dem Schlusse, dafs das Hämin als salzsaures Salz des Hämatins anzusehen sei. Vff. benutzten als Methode der Darstellung die Extraktion des Blutkörperchenbreies mit salzsäurehaltigem Amylalkohol, wodurch sie sehr schöne Häminkrystalle erhielten. Hierbei zeigte sich eine merkwürdige Erscheinung. Die Krystalle zeigten einen kon-

stanten Gehalt an Amylalkohol, welcher weder durch noch so langes Auswaschen mit Alkohol und Äther, noch durch Trocknen bei 110° sich entfernen liefs. Selbst beim Digerieren mit verdünnter Salzsäure auf dem Dampfbade blieb die Zusammensensetzung dieselbe, wohl aber liefs sich der Amylalkohol durch Auflösen der Krystalle in verdünnter Natronlauge und Erhitzen abspalten. Die Zusammensetzung dieser Verbindung des Hämins mit Amylalkohol war folgende:

$$(C_{32}H_{30}N_4FeO_3ClH)_4C_5H_{12}O.$$

Die übereinstimmenden Analysen des aus den Häminkrystallen erhaltenen Hämatins ergeben für das letztere die Formel:

$$C_{32}H_{32}N_4FeO_4.$$

Bei der Auflösung der Krystalle in Alkalien wird demnach nicht allein Amylalkohol und Salzsäure abgespalten, sondern auch gleichzeitig Wasser in das Molekül aufgenommen, entsprechend folgender Gleichung:

$$(C_{32}H_{30}N_4FeO_3ClH)_4C_5H_{12}O + 4NaHO = (C_{32}H_{32}N_4FeO_4)_4 + C_5H_{12}O + 4NaCl.$$

Es ist also das Hämin als Anhydrid des Hämatins zu betrachten, in welch' letzteres es durch hydratisierende Wirkung von verdünnten Alkalien übergeführt wird.

Ebenso wie mit Amylalkohol geht das Hämin auch mit anderen Substanzen sehr leicht Verbindungen ein, und dies giebt eine Vorstellung über die Art, wie das Hämin sich mit den Eiweifsstoffen zu Hämoglobinen verbindet. Die verschiedenen Hämoglobine kommen, da aus allen dasselbe Hämatin sich darstellen läfst, offenbar nur dadurch zu stande, dafs das Hämin sich mit verschiedenen Eiweifsstoffen paart. — Auch in die Beziehungen zwischen Blutfarbstoff und Gallenfarbstoff bringen die Vff. neue Gesichtspunkte.

Das Bilirubin ist nach der Formel $C_{32}H_{36}N_4O_6$ zusammengesetzt. Unter Aufnahme von H_2O und H_2 geht das Bilirubin in das Urobilin (Harnfarbstoff) über.

Wenn Blutfarbstoff in Gallenfarbstoff übergeht, so geschieht dies unter Abspaltung von Eisen und Aufnahme von Wasser:

$$\underset{\text{Hämatin.}}{C_{32}H_{32}N_4O_4Fe} + 2H_2O - Fe = \underset{\text{Bilirubin.}}{C_{32}H_{36}N_4O_6}$$

Mit dieser einfachen Gleichung erfüllt die Chemie eine alte Forderung der Pathologie, „dafs zwischen dem Blutfarbstoff und dem Gallenfarbstoff ein naher genetischer Zusammenhang bestehen müsse." Bekanntlich bildet sich überall da, wo im lebendigen Körper aus pathologischen Gründen Blut aus den Gefäfsen in das umgebende Gewebe austritt, Bilirubin (früher Hämotoidin genannt). Wird beispielsweise Tauben ihr eigenes geronnenes Blut unter die Haut gebracht, so findet sich schon am zweiten Tage innerhalb des Blutgerinnsels Bilirubin in mikroskopischen rhombischen Tafeln und Nadeln auskrystallisiert. Der zweite vom Blutfarbstoffe abstammende Farbstoff im Organismus ist das Urobilin. Auch die Menge des letzteren nimmt im Harn bedeutend zu in gewissen Krankheiten, in denen Blutungen in das umliegende Gewebe stattfinden. (Arch. f. experimentelle Pathologie und Pharmakognosie **18.** 401; Pharm. C.-H. **26.** 209—10.)

E. Zillner, *Zur Kenntnis des Leichenwachses.* Vf. kommt auf Grund eingehender mikroskopischer und namentlich infolge einer minutiösen chemisch-analytischen Untersuchung zu der Überzeugung, dafs die im Momente des Todes in der Leiche anwesenden Fette das Leichenwachs bilden, und dafs nicht Eiweifskörper der Leiche in Fette umgewandelt werden. Vf. glaubt für den Befund der Adipocire, namentlich für die scheinbare Fettumwandlung der Muskulatur besonderes Gewicht auf die „Wanderung des Fettes" in Leichen während des Verwesungsprozesses legen zu sollen. Es ist dies eine Bewegungserscheinung in einer späteren Periode des Verwesungsvorganges, wie es in einer früheren die Migration der wässerigen Bestandteile der Leiche, besonders des Blutwassers ist, die als Transsudation in die serösen Höhlen bekannt ist. Während die frische tierische Membran (im allgemeinen) befähigt ist, wässerige und fettige Flüssigkeiten zurückzuhalten, wird die tote hierfür durchgängig, für Wasser und Blutfarbstoff sehr bald nach dem Tode, für Fett meist erst nach mehreren Monaten. Die ausgewanderten Fette zersetzen sich dann an ihrem neuen Fundorte gleich den in „der Heimat" zurückgebliebenen unter Aufnahme von Wasserstoff und Sauerstoff in Glycerin und freie Fettsäuren, von welchen die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Ölsäure dann verschwindet, während die übrigen Fettsäuren in Krystallform zurückbleiben. Aufser jenem Durchtritt der Fette in seröse Höhlen, der „Fetttranssudation", mufs man auch eine Fettimbibition annehmen, womit denn auch die Einwanderung der Fette in den verwesenden Muskel erklärt wird. Die unregelmäfsigen Fettklumpen, von denen besonders die älteren Autoren wiederholt sprechen,

in welche die Brust- und Bauchorgane umgewandelt schienen, sollen in der Art zu deuten sein, daſs umgewandelte Fetttranssudate vorliegen, unter denen die schon undeutlichen Organreste unbemerkt blieben. Zu jener postmortalen Einlagerung von Fett in fremde Organe ist es notwendig, daſs „das Bindegewebe von gehörig fester Struktur und durch geeignete Anheftung am Skelett zu einem Fachwerk ausgespannt, wie bei den Muskeln"; dies ist bei den groſsen Unterleibsdrüsen nicht der Fall, daher liest man auch nie von deren Umwandlung in Leichenwachs.

Wenn aber nur die in der frischen Leiche vorhandenen Fette Adipocire liefern und von diesen noch Glycerin und Ölsäure zum gröſsten Teile sich ausscheiden, so kann es auffällig erscheinen, daſs die Fettwachsleichen doch noch ein solches Aussehen darbieten können, daſs man an eine Umwandlung der ganzen Leiche in Fett denken mochte. Zur Erklärung kann folgendes dienen: Zunächst wird immer angegeben, daſs nur aus Leichen wohlgenährter Personen sich Fettwachs bildet, und dies auch namentlich an den Stellen zu finden ist, wo Fett in gröſserem Maſse angesammelt (Orbita, Wange, Nates). Dazu kommt die Durchtränkung der Leichenteile mit Wasser und endlich der Umstand, daſs die Fettsäuren im Zustande der Krystallisation einen beträchtlich gröſseren Raum einnehmen als im amorphen.

Zum Zustandekommen der Fettwachsbildung gehört vornehmlich gehörige Durchfeuchtung; sie ist notwendig zur Spaltung der Fette und mechanischen Entfernung der flüssigen Spaltungsprodukte, Glycerin und Ölsäure. Wenn es im extrauterinen Fruchtsacke, auſser der Fettwanderung und -imbibition noch zur Verkalkung kommt, so hat man es in letzterer, der Lithopädionbildung, mit einer Reaktion des lebenden mütterlichen Organismus zu thun. (Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. [N. F.] **46**. 1; Med. C.-Bl. **23**. 250.)

A. H. Chittenden und **Geo. W. Cummins**, *Über die relative Verdaulichkeit von Fischfleisch im Magensaft.* Der Wert eines Nahrungsmittels wird in erster Reihe durch seinen Gehalt an Nährstoffen bedingt; nicht minder wichtig jedoch ist die Verdaulichkeit desselben, deren Kenntnis für die Beurteilung des Nährwertes einer Speise sehr wesentlich ist. Die Methoden, die Verdaulichkeit einer Substanz zu bestimmen, sind sehr mannigfache; am bequemsten und für vergleichende Versuche am geeignetsten ist die mittels künstlichen Magensaftes, weil diese gestattet, eine groſse Anzahl von Substanzen unter genau gleichen Verhältnissen der Verdauung auszusetzen.

Unter den wesentlichen Nahrungsmitteln des Menschen ist das Fischfleisch bisher auf seine Verdaulichkeit am wenigsten untersucht worden; da die Fische aber bei der Ernährung der Küstenbewohner eine so hervorragende Rolle spielen, haben die Vff. diese Lücke auszufüllen gesucht. Den künstlichen Magensaft bereiteten sie sich aus reinem Pepsin und reiner 0,2prozentiger Salzsäure, indem sie 5 g Pepsin in 1 l verdünnter Säure auflösten. Vom Fleisch wurden 100 g von Sehnen, Fett, Haut und Knochen gereinigt, fein verteilt und dann eine kleine Portion zur Bestimmung der Trockensubstanzen und Portionen von je 20 g zu den Verdauungsversuchen entnommen, in 200 ccm des künstlichen Verdauungssaftes gethan, in eine Temperatur von 38—40° gebracht und dort 22 Stunden belassen. Dann wurde in dem Filtrate die Menge des gelösten bestimmt.

Aus der Tabelle, welche eine Zusammenstellung der gefundenen Werte enthält, mögen hier die nachstehenden Werte angeführt werden. Bezeichnet man die 4,0461 g, welche durchschnittlich aus 20 g fester Substanz von gekochtem Rindfleisch unter den angedeuteten Versuchsbedingungen gelöst worden sind, mit 100, so wurden verdaut von Kalbfleisch 94,89; Hammel 92,15; Lamm 87,93; Huhn, helles Fleisch 86,72, dunkles Fleisch 84,42; Lachs 92,29; Goldforelle 87,03; Makrele 86,24; Flunder 85,32; Hecht 82,99; Häring 82,34; Schellfisch 82,50; Seebarsch 80,99; Bachforelle 78,45; Weiſsbarsch 72,94; Aal 71,82; junger Hummer 87,81; groſser, weiblicher Hummer 79,06; groſser, männlicher 69,13; Krebs 67,13; Froschschenkel 80,40.

Versuche über die Verdaulichkeit des gekochten und rohen Rindfleisches ergaben, daſs, wenn vom gekochten 100 verdaut wurden, von rohem Fleische 142,38 verdaut worden sind. Es stellte sich ferner heraus, daſs das Fleisch junger Tiere weniger verdaulich ist als das älterer Tiere derselben Art. (Amer. Chem. Journ. **6**. 318—32; Naturforscher **18**. 166—67.)

G. Romm, *Über das Evonymin.* Aus der Rinde von Evonymus atropurpureus hatte Meyer ein krystallinisches Glucosid dargestellt, welches vollkommen übereinstimmende Wirkung mit dem Digitalin zeigte und daher als ein Herzgift anzusehen ist. Meyer hat dies Glucosid *Evonymin* benannt. Die Wahl des Namens is sehr zu bedauern, da sie allzu leicht zu Verwechslungen mit dem Gemenge von Substanzen führen kann, welches jetzt unter dem Namen Evonymin von den Ärzten benutzt wird. Letzteres Präparat, das von den Amerikanern aufgebracht worden ist, stammt ebenfalls von Evonymus atropur-

pureus, hat aber mit dem von MEYER gar nichts gemein. Es wird durch Fällung des alkoholischen Extraktes mit verdünnter Salzsäure dargestellt. Das hierbei entstehende Präzipität kommt, mit dem gleichen Volum eines indifferenten Pulvers gemischt, in den Handel. Es stellt ein Gemenge dar von Chlorophyll, Fetten, indifferenten Harzen und Kohlehydraten. Es enthält auch nicht Spuren von wirklichem Evonymin, denn man kann Fröschen beliebige Mengen davon injizieren, ohne die geringste Wirkung auf das Herz wahrzunehmen, die bekanntlich schon bei $^1/_{20}$—$^1/_{15}$ mg eintritt. Das amerikanische Evonymin wird denn auch mit ganz anderer therapeutischer Indikation angewendet, nämlich als Abführmittel (0,3—0,4 g innerlich) und zur Anregung der Funktionen der Leber. Vf. hat im pharmakologischen Institut zu Dorpat unter MEYER'S Leitung die Wirkung des krystallisierten Evonymins untersucht und in allen Beziehungen Übereinstimmung mit dem Digitalin gefunden. Die Wirkung des Evonymins dauert sehr lange an, so dafs sicherlich ihm ausgedehnte therapeutische Anwendung zu Teil werden wird.

Das Evonymin wird in der Weise dargestellt, dafs die zerkleinerten Rinden mit 70 p. c. Alkohol extrahiert werden. Der Alkohol wird abdestilliert und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade auf Sirupkonsistenz eingeengt. Nach Entfernung der abgeschiedenen, dicken, grünbraunen Massen wird mit Wasser verdünnt und mit Bleiessig ausgefällt. Der gelbbraune Bleiniederschlag wird abfiltriert und das Filtrat durch Schwefelwassertoff entbleit. Nach Neutralisation mit kohlensaurer Magnesia wird mit Gerbsäure gefällt und der Niederschlag mit wenig Wasser gewaschen. Darauf wird er mit absolutem Alkohol extrahiert und das hellgelbe Extrakt mit überschüssigem Zinkoxyd auf dem Wasserbade zu einem Pulver eingetrocknet. Dieses Pulver wird mit absolutem Alkohol extrahiert. Bei Zusatz von Äther zu dieser Lösung scheidet sich etwas Glycose aus, beim allmählichen Eindunsten aber treten die Krystalle des Evonymins auf. Dasselbe ist in Wasser und Äther schwer, in Alkohol leicht löslich. Die Rinde der Äste ist reicher an Evonymin, wie die der Wurzeln. In der Rinde von Evonymus europaeus findet sich kein Evonymin. (Dissert. Dorpat. 1884; Pharm. C.-H. **26**. 220.)

Breslauer, *Zusatz von Salicylsäure zum Bier.* Der Vf. kommt bei einer längeren Prüfung der Frage zu folgenden Schlüssen:

1. Die Anwendung der Salicylsäure als Konservierungsmittel für Bier ist zweckdienlich und empfehlenswert.

2. Der zum Zwecke der Konservierung erfolgte Zusatz von Salicylsäure zum Bier ist, sofern er sich innerhalb gewisser Grenzen hält, durchaus nicht gesundheitsschädlich. Je nach der Beschaffenheit des Bieres genügen zur Konservierung desselben 5—10 g Salicylsäure pro Hektoliter.

3. Im Zusatz von Salicylsäure zum Bier liegt weder eine Fälschung desselben durch Beimengung fremder Stoffe, noch eine scheinbare Verbesserung einer schlechten Ware vor, denn durch diesen Zusatz wird ein verdorbenes Bier nicht wieder trinkbar, es wird nur damit bezweckt, dieses in seinem ursprünglichen Zustande zu erhalten und vor dem Verderben zu schützen. Es kommt auch dadurch kein Verstofs gegen das Nahrungsmittelgesetz, welches nach § 10 Verfälschungen bestraft, die zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr, d. h. den berechtigten Gewohnheiten von Handel und Gewerbe zuwider vorgenommen werden, vor, denn in der Frage der Bierkonservierung erkennen die amtlichen Materialen zur Begründung des Gesetzentwurfs gegen die Verfälschung von Nahrungs- und Genufsmitteln die Notwendigkeit unschädlicher Konservierungsmittel an.

4. Da weder eine kaiserl. Verordnung auf Grund des § 5 des Gesetzes vom 14. Mai 1879, welche die Herstellung und Aufbewahrung des Bieres regelt, noch für Preufsen landespolizeiliche Gesetze die Anwendung der Salicylsäure als Konservierungsmittel verbieten, und durch die Anwendung derselben ein Verstofs gegen das Nahrungsmittelgesetz nicht vorkommt, so ist in Preufsen der Zusatz von Salicylsäure zum Bier, sofern er sich innerhalb gewisser Grenzen hält, straflos. (Rep. annal. Chem. **5**. 47—48.)

A. Gabriel Pouchet, *Modifikationen in der Zusammensetzung des Harns und des Blutes bei der asiatischen Cholera.* Der Harn zeigt eine erhebliche Vermehrung des Harnstoffes und eine Verminderung der Mineralsalze. Die als Ätherschwefelsäure eliminierte Schwefelsäure ist aufserordentlich gering und in verschiedenen Fällen sogar gleich Null. Die Menge der Phosphate ist vermindert, besonders die der Erdphosphate, ebenso ist der Gehalt des Harns an Chlornatrium sehr gering; er beträgt im Mittel etwa $^1/_{10}$ der normalen Menge. Von Substanzen, die in normalem Harn nicht existieren, wurde gefunden: Gallensalze in wechselnder Menge, Albumin nicht selten in sehr reichlicher Menge (5 bis 9 g im Liter), wenig Glykose und ein eigentümlicher Eiweifskörper, welcher durch sein Verhalten an die Albuminose von BAYLON erinnert.

Im Blute konnten mit dem Serum die spektroskopischen Reaktionen der Gallenfarb-

stoffe erhalten werden. Aufserdem enthält es eine relativ grofse Menge von Gallensalzen. (C. r. **100**. 362.)

Oskar Minkowski, *Über den Kohlensäuregehall des arteriellen Blutes beim Fieber.* (Arch. f. exper. Patholog. u. Pharmakolog. **19**. 209—36. Jan. 15. April 1885. Königsberg i. Pr.)

Ingwer Meinhard Feddersen, *Beitrag zur Atropinvergiftung.* (Inaug.-Dissertat. Aus dem Laborat. der pharmakol. Sammlung in Kiel, 14. Okt. 1884. Berlin.)

Oskar Glupe, *Über die Wirkung der Caffeïnsalze bei Herzkrankheiten.* (Inaug.-Dissertat. 30. Dez. 1884. Berlin.)

Ernst Eiseck, *Beiträge zur Phosphorvergiftung.* (Inaug.-Dissertat. 20. Dez. 1884. Berlin.)

Rud. Emmerich und **Rud. Sendtner**, *III. und IV. Jahresbericht der Untersuchungsstation des hygieinischen Instituts der K. Maximilians-Universität München für die Jahre 1882 und 1883.* (München 1885.) Der Jahresbericht giebt zunächst einen kurzen Überblick über die Thätigkeit des Instituts. Aus demselben ist folgendes zu erwähnen: Im Jahre 1882 wurden 460, im Jahre 1883 629 Untersuchungen ausgeführt. Bei Besprechung der einzelnen untersuchten Gegenstände wird das Vorkommen von Brechweinstein in gefärbten Baumwollenstoffen hervorgehoben; ein mit Pikrinsäure gefärbter Stoff war deshalb zu beanstanden, weil derselbe nicht ausgewaschen war, daher schon beim Befeuchten des Tuches mit kaltem Wasser beträchtliche Mengen ausgezogen wurden. Es war auch thatsächlich bei einer Person, welche das Tuch getragen, starker Hautausschlag aufgetreten. Dafs Zuckergebäck auf mit Pikrinsäure gefärbtes Papier geklebt war, ist wiederholt vorgekommen, und im Hinblick darauf, dafs gerade solches Gebäck an Kinder verabreicht, und von diesen das Papier von den Resten des süfsen Gebäcks durch Lecken befreit wird, war dasselbe zu beanstanden.

Die *Konservierungsmittel* bestanden zum Teil aus Borax- und Borsäurepräparaten. Ein *Mittel gegen des Sauerwerden des Bieres*, mangelnden Kohlensäuregehalt, Trübsein desselben etc. war Hausenblase, Zuckercouleur und ein Gemisch von Weinsäure und doppeltkohlensaurem Natron.

Von den *Küchengeräten* war ein grofser Teil wegen vorschriftswidriger Beschaffenheit der Glasur, und unter den *Metallfolien* eine, welche aus 93 p. c. Blei bestand, zu beanstanden.

Zwei *Mehlproben* wurden wegen auffallend vernachlässigter Reinigung als für die Bereitung von Brot untauglich erklärt; sie bestanden zum grofsen Teil aus Kleienresten und waren mit Kornrade in hohem Grade verunreinigt; auch liefs sich darin eine grofse Menge von Sporen eines Getreidebrandpilzes (tillesia caries) nachweisen. Das daraus bereitete Brot wurde schwarz und war ungenieſsbar geworden.

Eine aus Smyrna kommende Probe *Schnupftabak* enthielt in 100 g Trockensubstanz 15,7 p. c. Asche, worin nicht weniger als 21,1 p. c. Blei waren.

Die untersuchten 91 Milchproben schwankten in ihrem spez. Gewicht zwischen 1,0303 bis 1,0342 (Mittel 1,03272), in ihrem Trockengehalt zwischen 11,62—13,88 p. c. (Mittel 12,53 p. c.) und in ihrem Fettgehalte zwischen 3,0—4,39 p. c. (Mittel 3,73 p. c.).

Ein *Butteröl*, welches erst gegen 0° erstarrte, war sehr reich an löslichen, d. h. flüchtigen Fettsäuren; 110 ccm des Destillates (nach MEISSL) benötigten 33 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zur Neutralisation. Das Öl war daher für absolut reines Butteröl zu erklären.

Zur Untersuchung der *Butter auf fremde Fette* wird folgende Modifikation des MEISSL'schen Verfahrens empfohlen: 5 g des geschmolzenen, vom Bodensatz abgegossenen und klar filtrierten Butterfettes werden in einem Kölbchen von 300—350 ccm Rauminhalt mit 10 ccm einer alkoholischen Kalilauge verseift, welche man erhält, indem man 20 g reinsten Ätzkalis (durch Umkrystallisieren aus Alkohol bereitet) in 100 ccm Alkohol von 70° Tr. auflöst. Es geschieht dies in der Weise, dafs man in etwa dem dritten Teile des Gemisches von Wasser und Alkohol, d. i. in 30 ccm das Kali auflöst.

Hierbei bilden sich immer zwei Schichten, diese verschwinden aber, und es entsteht eine vollkommen klare und farblose Lösung, wenn man nun erst den Rest des 70 prozentigen Weingeistes unter Umschütteln langsam dazu gieſst. Das Gesamtvolum dieser alkoholischen Kalilösung beträgt dann 110 ccm, wovon je nach der Reinheit des Kalis 10 ccm 1,6—1,7 g Kalihydrat gelöst enthalten.

Nach den Erfahrungen der Vff. ist bei überhitztem Butterschmalze die Frage, ob eine Vermischung mit fremdem Fette stattgefunden, unter Umständen nicht entschieden zu beantworten, wenn sich nämlich die zur Neutralisation des Destillates erforderliche Alkalimenge wenig unter 26 ccm (bis 24 ccm) bewegt.

Vier Proben einer *Münchner Kunstbutter* ergaben bei der Analyse folgende Resultate:

	I	II	III	IV
Wasser	11,26 p. c.	10,935 p. c.	10,18 p. c.	13,579 p. c.
Eiweifs	0,95	0,732	0,586	0,970
Milchzucker	0,72	1,105[1]	0,135	0,266
Asche	3,58	3,117	3,465	1,252
	(mit 3,09 p. c. NaCl)		(darin 3,16 p. c. NaCl)	(mit 0,9 p. c. NaCl)
Fett	83,64	84,110	85,52	83,83.

5 g des Butterfettes lieferten nach MEISSL ein Destillat, wovon 110 ccm zur Neutralisation erforderten bei:

Probe	I	7,7 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge
Probe	III	3,4 „ „
Probe	IV	4,0 „ „

Die Vff. teilen des weiteren ihre Erfahrungen über die Methoden der *Untersuchung von Hefe* mit.

Aus ihren Versuchen ist ersichtlich, dafs die Methode MEISSL's (**84**. 102) keine genaueren und zuverlässigeren Resultate gewährt, als andere Verfahren. Die geringste Differenz beträgt hier 0,53 p. c., und die gröfste 3,0 p. c., während nach dem Verfahren von HAYDUCK (Ztschr. f. Spiritusind. 1881. 200 und 1882. 226) die geringste Differenz = 0,0 p. c, und die gröfste = 2,1 p. c. ist; dann aber auch, dafs die mit zunehmendem Alter eintretenden Veränderungen der Hefe viel schärfer bei der HAYDUCK'schen Methode hervortreten, diese zeigt während siebentägiger Versuchsdauer 11,6, jene nur 8,2 p. c. Zunahme an, dafs aber ferner im letzten Falle die Resultate beider Prüfungsmethoden überhaupt an Wert verlieren, insofern sie dann zu einer ganz falschen Beurteilung der Triebkraft führen.

In den Kapiteln *Wein* und *Bier* werden die Resultate der Analysen in Tabellen mitgeteilt; bei Bier wird die Methode angegeben, nach welcher man die Anzahl der Hefepilze in einem Liter hefefreien Bieres ermitteln kann.

Der Bericht enthält aufserdem Mitteilungen über *Trockenwasseruntersuchungen*, eine Anzahl von Gutachten von M. v. PETTENKOFER:

1. Trinkwasser und Typhus auf der Festung Marienberg im Jahre 1874; 2. *Kanalisation:* Führung des Sammelkanales durch den englischen Garten; 3. *Wohnung:* Ventilation des grofsen Saales im königl. Odeon zu München; 4. über Errichtung einer Hopfendarre in Nürnberg; 5. über Errichtung einer Hopfendarre in Nürnberg; 5. über Errichtung einer Desinfektionsanstalt in München; 6. über den Schutz von Freskogemälden gegen äufsere Einflüsse, und folgende Gutachten von RUD. EMMERICH: 1. Untersuchungen über die Ventilationsverhältnisse des grofsen Saales im königl. Odeon; 2. Gutachten über die Leimfabrik in Forchheim; 3. Gutachten über einen Fall von Leuchtgasvergiftung infolge Strafsenrohrbruches, und 4. Fehlbodenuntersuchungen.

Kleine Mitteilungen.

Über abnormen Verlauf der Mostgärung unter verschiedenen ungünstigen Bedingungen und den Einfluſs der letzteren auf die Zusammensetzung des sich ergebenden Weines, von MAX BARTH. (Schluſs.) Ein weiteres Moment zur Erklärung der beobachteten Ergebnisse ist das folgende, in vor. Nr. bereits angedeutete. Der Alkohol, welcher durch die Thätigkeit der Hefe entsteht, wirkt, wie dies ja auch bei höheren Organismen mit den Produkten ihres Stoffwechsels der Fall ist, nachteilig, ja in gröfseren Mengen giftig auf die Hefe selbst ein. Während nun eine reichlich ernährte, kräftige Hefe ihre Thätigkeit noch fortzusetzen vermag, wenn die Flüssigkeit, in der sie lebt, 16 Volumprozente Weingeist enthält, und sie erst dann einstellt, wenn der Weingeistgehalt merklich über diesen Grad hinausgeht, vermag eine

[1] Enthielt etwas Glykose, um die Butter geschmeidiger zu machen; dieser Zusatz ist aber in der Folge als zwecklos aufgegeben worden.

notdürftig oder schlecht ernährte und darum schwächliche Hefe schon in einer Flüssigkeit mit 13 Volumprozenten Weingeist nicht mehr zu vegetieren und zu funktionieren.

Wenn unter solchen Verhältnissen noch ein der Gärung hinderlicher Faktor mitwirkt, wie in Versuch 13 ein Zusatz von Essigsäure, so wird davon schon eine sehr geringe Menge, 0,1 p. c., ihren schädlichen Einfluſs deutlich machen.

Obgleich zu der Zeit, als der Zuckerzusatz bei den Proben 12 und 13 erfolgte, 13 mit dem spez. Gewichte 1,0048 in der Gärung weit vor 12 mit dem spez. Gewichte 1,0210 (vgl. Tab. I) voraus war, wurde doch in 13 durch die gleichzeitige Beigabe von 0,1 p. c. Essigsäure eine solche Verzögerung der weiteren Gärung hervorgerufen, daſs 13 von 12 nach 9 Monaten schon völlig eingeholt, nach 10 und 12 Monaten überflügelt worden ist. Wenn 13 in den letzten 2 Monaten im spez. Gewichte wieder zugenommen hat, so spricht dies dafür, daſs hier ein Verlust an Weingeist stattgefunden hat, und zwar jedenfalls durch Entstehung des flüchtigen Essigäthers. Ja, wir dürfen auch annehmen, daſs die Vaporimeterangabe von 13,5 p. c. Weingeist nicht dem wirklichen Weingeiste entspricht, sondern daſs das Quecksilber durch die groſse Spannung von Essigätherdämpfen bei 100° abnorm hoch getrieben worden ist.

Es ist schon im Eingange dieser Abhandlung bemerkt worden, daſs einem Teile der hier aufgezeichneten vaporimetrischen Weingeistbestimmungen dieser Fehler anhaftet. Dadurch klärt sich der Widerspruch auf, daſs in Probe 13 trotz des verbliebenen gröſseren Extraktgehaltes mehr Weingeist entstanden sein sollte, als in 12; das wirkliche Weingeistverhältnis wird sich vielmehr umgekehrt stellen.

Aus dem Verhältnisse zwischen Extrakt, Zucker und Polarisation in beiden Proben ersieht man einerseits, daſs in 12 mehr reine Mostlävulose, in 13 mehr aus Rohrzucker gebildeter Invertzucker unvergoren geblieben ist, andererseits, daſs in beiden Weinen, wie bei Nr. 9, sich aus einem Teile des Zuckers gärungsunfähige Zwischenprodukte zwischen Zucker und Schleim gebildet haben, die in 12 auch schon viel von ihrem Reduktionsvermögen für FEHLING'sche Lösung verloren haben. Hier finden sich 8 p. c. Extrakt vor, welche FEHLING'sche Lösung nicht zu reduzieren fähig sind und doch nicht unveränderter Rohrzucker sein können; denn solchem Rohrzuckergehalte allein würden 30° VENTZKE-SOLEIL Rechtsdrehung entsprechen. Die vorhandene Lävulose müſste daher allein 62° nach links drehen, um eine Linksdrehung des Gemisches von 32°, wie sie der Wein zeigt, zu ermöglichen; dies widerspricht jedoch den Resultaten der Zuckerbestimmung, folglich können jene 8 p. c. Extraktsubstanz, welche FEHLING'sche Lösung nicht reduzieren, kein unveränderter Rohrzucker sein.

Diese Studien über den Verlauf und die Endergebnisse abnormer Gärungen sind wohl nicht allein von theoretischem Interesse, insofern sie uns einen Einblick in die Lebensverhältnisse und die Wirkungsweise des Hefenpilzes gewähren, sondern sie dürfen auch praktisches Interesse für sich in Anspruch nehmen, indem solche Verhältnisse, wie sie hier absichtlich experimentell herbeigeführt sind, zuweilen in der Praxis gegen den Willen oder ohne die Absicht des Weinproduzenten sich einfinden, wenn Fehler in der Behandlung des gärenden Mostes gemacht werden.

Die Entziehung von Hefekeimen und die Erschöpfung an Hefenährstoffen, wie sie hier durch Filtrieren, Kochen, Zusatz von Zucker erreicht worden ist, kann ganz besonders bei sehr guten Mosten in der Praxis eintreten durch zu frühes und zu häufiges Ablassen und Schönen, oder etwa durch Pasteurisieren oder ebenfalls durch Filtrieren. Diese Entziehung und Erschöpfung kann, wenn der Wein nur nachher sorgfältig gepflegt und beobachtet wird, zuweilen auch von vorteilhafter Wirkung auf die Qualität desselben werden [1], indem sie die Erhaltung gewisser Mengen unvergorenen Zuckers im fertigen, klaren Weine ermöglicht und dadurch unter Umständen dessen Wert merklich erhöht. Daſs bei hoher Temperatur, bei Entstehung eines Hutes auf dem gärenden Moste der letztere schon während der Gärung einen Essigstich bekommen kann, ist bekannt, und die hier während der Gärung sich bildende Essigsäure hat für den Verlauf des Restes der Gärung dieselbe nachteilige Wirkung, wie in den besprochenen Versuchen die zugesetzte Essigsäure, wogegen die Entstehung von Essigsäure in dem fertigen lagernden Weine von weniger tiefgreifendem Einflusse auf die Zusammensetzung des Weines ist.

Dem Zusatz von schwefliger Säure oder saurem schwefligsauren Kalk entspricht in der Praxis ein zu frühes Ablassen in stark eingebrannte Fässer. Es wird ein sorgfältiges Vermeiden dieser Behandlungsfehler nötig sein, wenn dem Weine nicht Schäden erwachsen sollen, die sich zum Teil nicht wieder gut machen lassen. Für solche Nachteile aber, welche, noch rechtzeitig bemerkt, beseitigt werden können, giebt die richtige Erkenntnis ihrer eigentlichen Entstehungsursachen zugleich die Mittel und Wege an, sie erfolgreich zu bekämpfen. (Die Weinlaube 17. 61—62; 74—76; 86—87.)

---

[1] Siehe NESSLER, Bereitung, Pflege und Untersuchung des Weines, unter: „Süſse Weine" Seite 76.

Zur Gewürzprüfung, von FILSINGER. Ein beliebtes Verfälschungsmittel für Zimtpulver scheint jetzt das Mehl des entölten Mohnsamens zu sein, entweder allein, oder gemischt mit ordinärem Farinzucker. Angeblich nur um das lästige Verstäuben des Zimts beim Mahlen auf dem offenen Kollergange zu vermeiden, fügt man zugleich dabei diese Stoffe bei. Es kann natürlich keinem Zweifel unterliegen, daſs eine solche Ware nicht als reiner Zimt passieren darf. Der Nachweis des Mohnsamens bietet, wenn man sein Präparat zum Vergleiche daneben hat, kaum Schwierigkeiten; besonders fallen die farblosen, oft regelmäſsig sechseckig gestalteten Teile des Zellgewebes und die dichten, rotbraun gefärbten Stücke der Samenhaut auf, welche dünnes Ätzkali merklich aufhellt und als schuppenartig, resp. dachziegelförmig gruppiert erkennen läſst. Den Zucker durch ganz kurze Behandlung mit kaltem Wasser lösen und im Filtrate nachweisen zu wollen, gelang deshalb nicht, weil auch die reinen Zimtsorten Auszüge gaben, die nach dem Invertieren stark Kupferlösung reduzierten; man kann aber durch Aufschütteln und Abschlämmen mit Petroleumbenzin einen gröſseren Rückstand abscheiden, aus dem sich dann unter der Lupe Bruchstücke der Zuckerkrystalle aussuchen lassen. (Rep. anal. Chem. **5.** 149.)

Entstehung der Petrollagerstätten im Elsaſs, von A. ANDREÄ. Nach eingehenden Untersuchungen des Vf's. ist die frühere, insbesondere von L. STRIPPELMANN vertretene Ansicht, das Petrol sei aus älteren Gesteinen emporgedrungen und in die tertiären Sande, Sandsteine und Kalke infiltriert, nicht stichhaltig, sondern es befindet sich hier auf der ursprünglichen Lagerstätte. Für diese Anschauung spricht die gesamte Lagerung, z. B. der Umstand, daſs es sich im Ober- und Unterelsaſs überall in einem bestimmten Niveau findet. Die Details des Vorkommens, insbesondere die Brackwasser-Petrefakte, weisen auf die Anhäufung des organischen Materiales in einer Lagune oder in einem Delta hin, welches unter Luftabschluſs und hohem Drucke in Petrol umgewandelt wurde. Wo diese Schichten in geringer Tiefe liegen oder von Spalten durchsetzt sind, verloren sie ihre flüchtigen Bestandteile, sie wurden oxydiert (Pech, Pechsand, Asphalt von Lobsan.) (Neues Jahrbuch f. Mineralogie 1885; Österr. Ztschr. **33.** 222.)

Verfälschung des Olivenöles. Zur Erkennung desselben werden nachstehende Proben mitgeteilt. Um mit *Leinöl* verschnittenes Olivenöl zu erkennen, wendet man an der Riviera di Ponente folgende Mittel an: Man mischt 2 ccm Salpetersäure mit 5 ccm des zu untersuchenden Öles, führt in diese Mischung einen blanken Kupferdraht ein und rührt mit einem Glaslöffel um. Der Kupferdraht wird nach einer halben Stunde wieder herausgezogen; falls er rosa angelaufen ist, ist das Olivenöl mit Leinöl verfälscht. Um *Baumwollensamenöl* zu erkennen, verfährt man in Marseille folgendermaſsen: Man schüttelt das Olivenöl mit der gleichen Menge Salpetersäure von 40° B. durcheinander. Ist Baumwollensamenöl darin, so wird die Flüssigkeit mehr oder minder braun gefärbt. Bei der Prüfung auf *Sesamöl* wird das Olivenöl mit einer gleichen Menge Salzsäure von 23° B. vermengt, nachdem in letzterer zuvor ein Körnchen Rohrzucker aufgelöst ist, worauf die Mischung stark geschüttelt und ruhig stehen gelassen wird. Ist Sesamöl darin, so färbt sich die Salzsäure rötlich. Um *Colzaöl* zu erkennen, werden 10 g Olivenöl in einem Glaskolben mit einer alkoholischen Lösung von schwefelfreiem kaustischem Kali verseift, wobei man mit einem silbernen Spatel umrührt; schwärzt sich dieser, so ist das Olivenöl mit Colzaöl verfälscht. Zum Nachweise von *Erdnuſsöl* wird das Olivenöl mit einer alkoholischen Lösung von Ätzkali verseift, die Seife möglichst gut abgeschieden, dann zur Entfernung des Alkohols erwärmt und endlich mit Salzsäure zersetzt. Die an der Oberfläche schwimmenden Fettsäuren werden gesammelt und in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die Arachinsäure aus, die sich an ihrem Perlmutterglanze erkennen läſst. (Arch. Pharm. [3.] **23.** 280.)

Darstellung von Jodoform. Die chemische Fabrik, vormals E. SCHERING in Berlin, gewinnt Jodoform aus Jodkalium bei Anwesenheit von Alkohol, Aldehyd oder Aceton durch Elektrolyse. 50 Jodkalium werden zu diesem Zwecke in 300 Wasser gelöst und 30 Alkohol (96 prozentig) zugesetzt. Diese Lösung wird unter stetigem Einleiten von Kohlensäure der Elektrolyse unterworfen, wobei sich Jodoform krystallinisch abscheidet. Gröſsere Krystalle werden erhalten, wenn eine Lösung von Jodkalium in 20 prozent. Alkohol umgesetzt wird. Entsprechend verfährt man, um Chloroform oder Bromoform zu gewinnen, doch unterläſst man hier das Einleiten von Kohlensäure. (Pol. J. **255.** 88.)

Reinigung verquickter Goldsachen, von B. FISCHER. Verquickte Goldsachen lassen sich auf nassem Wege leicht von ihrem Quecksilberüberzuge befreien. Zu diesem Zwecke reibt man die verquickten Stellen kräftig mit einer Paste aus Jodpulver und Alkohol ein und bringt sie hierauf in eine konzentrierte Jodkaliumlösung. Man wiederholt das Verfahren, bis alles Quecksilber entfernt ist, und stellt den ursprünglichen Glanz durch Putzen mit kohlensaurem Kalk wieder her. Es beruht dies, wie leicht ersichtlich, darauf, daſs Jod sich mit Quecksilber leicht zu in Jodkalium löslichem Jodquecksilber verbindet, Gold dagegen bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht angreift. (Pharm. Centralh. **26.** 187.)

Reinigung des Wassers durch Lüftung, von ALBERT R. LEEDS. Die Thatsache, daſs Wasser durch Lüften wesentlich gereinigt wird, und daſs die organische Substanz im Wasser durch den Zutritt des Sauerstoffes der Luft eine Oxydation erfährt, ist bereits seit längerer Zeit zu praktischen Zwecken verwendet worden. Der Vf. hat nun die Beobachtung gemacht, daſs die reinigende Wirkung der Luft noch erhöht wird, wenn man Wasser und Luft unter Druck mischt, weil mit gesteigertem Drucke auch die absorbierte Sauerstoffmenge wächst. Die Versuche werden mit einer Luftpumpe angestellt, mittels deren 20 Volumproz. frische Luft in das Wasser eingepumpt werden. Eine Analyse ergab, daſs bei diesem Verfahren der Gehalt an freiem Sauerstoffe in dem gelüfteten Wasser um 17 p. c. gröſser war, als vor der Lüftung; der Gehalt an Kohlensäure war um 53 p. c., und der Gesamtgehalt an gelösten Gasen um 16 p. c. gestiegen; der Ammoniakgehalt war auf $^1/_5$ seiner ursprünglichen Menge reduziert. Der Gehalt an freiem Sauerstoffe repräsentiert diejenige Menge, welche mehr zugesetzt war, als zur Oxydation der organischen Verunreinigungen erforderlich ist. Diese Resultate sind als recht günstige zu bezeichnen. (Ztschrft. f. Spiritusind. 1885. 339.)

Darstellung gut leitender Kohle, von JACQUELAIN. Solche Kohle zur Benutzung für galvanische Elemente stellt der Vf. nach folgendem Verfahren her. Er zerschneidet die gewöhnliche Kohle in Stäbe, läſst auf dieselben trocknes Chlor einwirken und erhitzt 30 Stunden bis zur Rotglut. Die so behandelten Kohlenstücke werden drei Stunden lang in geschmolzenes Alkali getaucht, darauf mit einer auf 20° gehaltenen Mischung von 1 Tl. Fluorwasserstoffsäure und 2 Tln. Wasser behandelt und endlich den Dämpfen stark erhitzten Teers ausgesetzt. (Pharm. Centralh. **26.** 193.)

Durchsichtiger Kitt für Porzellan. Man löst 75 Tle. in Stücke geschnittenen Kautschuk in 60 Tln. Chloroform, fügt 15 Tle. Mastix hinzu und läſst das Ganze in der Kälte stehen, bis sich alles aufgelöst hat. (Pol. Notizbl. **40.** 125.)

Inhalt: Andreä, A., Entstehung der Petrollagerstätten im Elsaſs 447. — d'Arsonval, A., Neues Element 434. — Barth, M., Mostgärung 445. — Berthelot, Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Detonation in explosiven Substanzen 436. — Breslauer, Zusatz der Salicylsäure zum Biere 448. — Chittenden, A. H., und G. W. Cummins, Verdaulichkeit von Fischfleisch im Magensafte 442. — Darstellung von Jodoform 447. — Eijkman, J. F., Bestandteile der Illicium religiosum Sieb 440. — Elseck, E., Phosphorvergiftung 444. — Emmerich, R., und R. Sendtner, Hygienisches Institut München 444. — Errera, L., Glykogen in den Pflanzen 440. — Feddersen, J. M., Atropinvergiftung 444. — Filsinger, Gewürzprüfung 447. — Fischer, B., Reinigung verquickter Goldsachen 447. — Glupe, B., Wirkung der Caffeïnsalze bei Herzkrankheiten 444. — Isambert, F., Einwirkung von Schwefel auf roten Phosphor 436. — Jacquelain, Darstellung gut leitender Kohle 448. — Jacquemin, G., Darst. von Cyan auf nassem Wege 437. — Kitt, durchsichtiger, für Porzellan 448. — Leeds, A. R., Reinig. des Wassers durch Lüftung 448. — Miller, Gärungsvorgänge im Munde 439. — Minkowski, O., Kohlensäuregehalt des Blutes beim Fieber 444. — Müntz, A., Oxydation des Jods bei der natürl. Nitrifikation 439. — Nencki, M., und N. Sieber, Blutfarbstoff 440. — Olszewski, K., Erstarrungstemperat. d. Stickstoffs und Kohlenoxyds 436. — Pouchet, A. G., Zusammens. von Harn und Blut bei der asiat. Cholera 443. — Raschig, F., Einw. der Kupferchloride auf Schwefelmetalle 437. — Romm, G., Evonymin 442. — Tommasi, D., Elektropseudolyse 433. — Verfälschung des Olivenöles 447. — Zillner, E., Leichenwachs 441.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 6 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 24. **Chemisches** 17. Juni 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

S. Reformatzky, *Über die Darstellung einiger mehratomiger Alkohole und ihrer Derivate mittels unterchloriger Säure.* Bis jetzt ist nur eine sehr unbedeutende Zahl mehratomiger Alkohole bekannt, welche in einem Moleküle mehr als zwei Hydroxyle enthalten; dieser Umstand erklärt sich einmal aus Mangel an dem für die Gewinnung der genannten Alkohole nötigen Materiale, sodann auch aus dem Mangel an Methoden, die genannten Alkohole in reinem Zustande und in genügender Quantität darzustellen.

Da Vf. über einen ziemlich reichlichen Vorrat ungesättigter Verbindungen verfügte, die in dem Kasaner Laboratorium synthetisch dargestellt waren, so unternahm er auf den Vorschlag und unter Leitung von A. SAYTZEFF eine Reihe von Untersuchungen über den Vorgang der Vereinigung von unterchloriger Säure mit obengenannten Verbindungen in der Absicht, die auf diese Weise erhaltenen Chlorhydrine in die betreffenden Oxyde überzuführen und, durch Addition der Elemente von Wasser, aus letzteren die gewünschten mehratomigen Alkohole zu gewinnen.

Diese Methode hat, wenn auch nicht eine theoretische, so doch eine Ausbeute geliefert, welche die von MICHAEL SAYTZEFF (LIEB. Ann. **185**. 138) bei der Darstellung des fünfatomigen Alkohols aus dem Diallylcarbinol erzielte weit übertrifft.

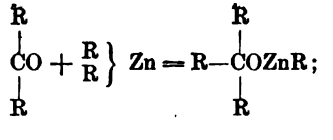
Nach der angezeigten Methode hat der Vf. schon aus Allyldimethylcarbinol Hexylglycerin erhalten, welches wahrscheinlich mit dem Glycerin von P. ORLOFF (Ber. Chem. Ges. **17**. 281) identisch ist, und aus Diallylcarbinol hat er, anstatt des erwarteten fünfatomigen Alkohols, das erste Oxyd derselben erhalten:

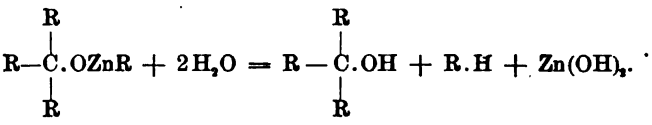
$$C_7H_{11}(OH)_5 - H_2O = C_7H_{11}O(OH)_3;$$

das letzte Produkt ist, wie es scheint, mit dem Oxyd, welches M. SAYTZEFF (LIEB. Ann. **185**. 141) beschrieben hat, identisch.

Aufser den Alkoholen, welche im Kasaner Laboratorium erhalten sind, hat Vf. die Absicht, die Untersuchung in oben genannter Richtung auch auf einige andere ungesättigte Verbindungen auszudehnen, nämlich auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit zwei und drei doppelten Kohlenstoffbindungen. (Journ. prakt. Chem. **31**. 318—19. Mitte Mai. [April.] Kasan.)

Alexander Saytzeff, *Synthese der tertiären gesättigten Alkohole aus den Ketonen.* Nachdem das Diäthylcarbinol von G. WAGNER und dem Vf. (LIEB. Ann. **175**. 351) durch Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Ameisensäureäther synthetisch dargestellt war, und besonders von G. WAGNER (Synthese der sekundären Alkohole und ihre Oxydation. Dissertat. in russ. Sprache. Petersb. 1885) in seiner Arbeit über die Synthese sekundärer Alkohole durch Einwirkung gesättigter zinkorganischer Verbindungen auf Aldehyde näher untersucht war, konnte man naturgemäfs erwarten, dafs auch die Ketone, gleich den Aldehyden, mit den gesättigten Zinkalkylen sich vereinigen und zinkorganische Sauerstoffverbindungen bilden, die nach Zersetzung durch Wasser tertiäre Alkohole geben werden:





In der Litteratur finden sich jedoch Angaben, welche der gehegten Vermutung widersprechen. Die Untersuchungen von F. BEILSTEIN und R. RIETH (LIEB. Ann. **126**. 245) über Aceton, die durch Arbeiten von A. BUTLEROW (Ztschr. anal. Chem. 1864. 385) und D. PAWLOW (LIEB. Ann. **188**. 130 und 133) bestätigt sind, und aufserdem die Untersuchungen von D. PAWLOW (LIEB. Ann. **188**. 136) über Methyläthylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon haben gezeigt, dafs die Ketone den Zinkalkylen das Wasser abgeben und Kondensationsprodukte liefern.

Betrachtet man die Konstitution der untersuchten Ketone, so kann man zur Vermutung kommen, dafs die eben erwähnte Abweichung in dem Verhalten der Ketone zu den Zinkalkylen davon abhänge, dafs alle bis jetzt untersuchten Ketone in ihrer Zusammensetzung neben Carbonyl das Radikal Methyl enthalten und folglich eine solche Konstitution besitzen, welche ihnen im allgemeinen die Fähigkeit giebt, bei der Einwirkung von wasserentziehenden Stoffen Wasser zu verlieren und Kondensationsprodukte zu liefern.

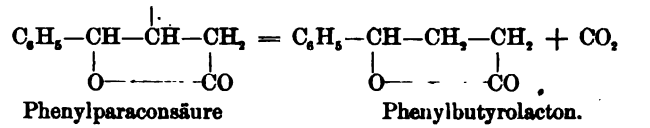
Die ausgesprochene Voraussetzung liefs es wünschenswert erscheinen, die Untersuchung in der angezeigten Richtung mit Ketonen, welche kein Methyl in Zusammenhang mit Carbonyl enthalten, vorzunehmen.

Bis jetzt hat Vf. mit A. TSCHEBOTAREW und Fürst S. BARATAEW das Verhalten des Dipropylketons (Butyron) und des Diäthylketons (Propion) zu Jodäthyl und Zink, und mit A. GORTALOW das Verhalten des Butyrons zu Jodmethyl und Zink untersucht. In allen drei Fällen erhielten sie die Verbindung des Ketons mit Zinkalkyl und, nach Zersetzung des Produktes mit Wasser, die entsprechenden tertiären Alkohole: Äthyldipropyl-, Triäthyl- und Methyldipropylcarbinol. (Journ. prakt. Chem. **31**. 319—20. Mitte Mai. [April.] Kasan.)

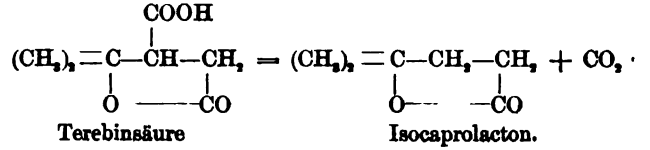
Hugo Erdmann, *Umwandlung von Lactonsäuren in Lactone und Einwirkung von Natriumäthylat auf Isocaprolacton.* I. *Einwirkung von Schwefelsäure auf Lactonsäuren.* A. *Phenylparaconsäure*, Umwandlung derselben in Phenylbutyrolakton; B. *Terebinsäure*, Umwandlung derselben in Isocaprolacton; C. *Camphansäure.*

II. *Einwirkung von Natriumalkoholat auf Isocaprolacton:* Isocaprolactoid. Hieran knüpft der Vf. folgende Schlufsbetrachtungen:

Terebinsäure und Phenylparaconsäure verhalten sich gegen verdünnte Schwefelsäure völlig analog:



Phenylparaconsäure — Phenylbutyrolacton.



Terebinsäure — Isocaprolacton.

Es ist demnach zu erwarten, dafs andere analoge Lactonsäuren dasselbe Verhalten zeigen.

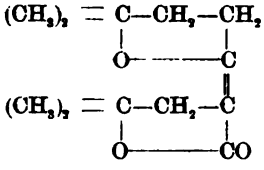
In der Camphansäure ist das Carboxyl so beständig, dafs es vielleicht nicht in derselben Beziehung zum Lactonring steht, wie in jenen Säuren.

Für die Brenzterebinsäure und die Pseudobrenzterebinsäure würden wohl nur die beiden Formeln:

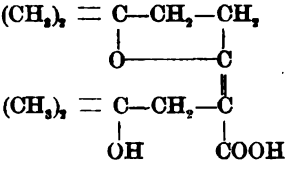
I. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH-CH_2-COOH$; II. $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C-CH_2-CH_2-COOH$

in Frage kommen; ob aber der Brenzterebinsäure die Formel I. und der Pseudobrenzterebinsäure die Formel II. entspricht oder umgekehrt, bleibt vorläufig unentschieden; Aufklärung ist durch das nähere Studium des Verhaltens anderer Lactone gegen Natriumalkoholat, sowie durch Schmelzen beider Säuren mit Ätzkali zu erwarten.

Die Bildung des Isocaprolactoids, $C_{11}H_{18}O\begin{matrix}O\\|\\CO\end{matrix}\!\!>$, in alkalischer Lösung (durch Wasseraustritt aus zwei Molekülen Isocaprolacton) erinnert an die Kondensationen der Aldehyde und Ketone durch Alkalien, und scheint es am natürlichsten, anzunehmen, dafs der Carbonylsauerstoff des Isocaprolactons sich hier wie Aldehyd- oder Ketonsauerstoff verhält und mit dem Wasserstoffe eines Methylens aus einem zweiten Molekül des Lactons in Form von Wasser austritt. Man gelangt durch solche Überlegung zu den Ausdrücken:

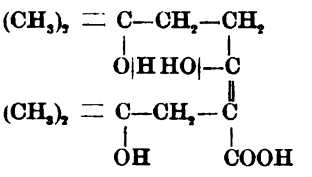


Isocaprolactoid



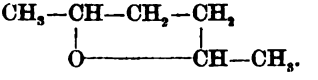
Oxysäure

oder zu ähnlichen Formeln. Demnach erscheint das Isocaprolactoid nicht nur als Lacton, sondern gleichzeitig als Alkylenoxyd, und es kann beim Kochen mit Barythydrat nicht nur aus dem Lacton die Oxysäure, sondern auch gleichzeitig aus dem Alkylenoxyd das Glykol entstehen. In der That legen es die eigentümlichen Krystallwasserverhältnisse der Oxysäure nahe, anzunehmen, dafs die frisch gefällte Säure auch den Körper:

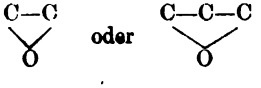


enthält [1], welcher aber durch spontane Anhydridbildung Wasser verliert. Denn dieselben Gesetze, glaubt Vf., welche die Lactonbildung beherrschen, werden sich auch bei der Wasserabspaltung aus Glykolen wiederfinden.

Vf. findet in der Litteratur, die auf diesem Gebiete eine recht spärliche ist, nur ein Alkylenoxyd beschrieben, welches eine den Lactonen ähnliche Konstitution zu haben scheint; nämlich das Hexylenpseudoxyd von WURTZ (Jahresber. f. 1864. 515; JEKYLL, Ztschr. f. Chem. 1871. 36.)

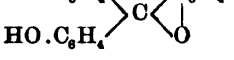


In der That wird dasselbe als sehr beständig gegen Wasser, Kalihydrat etc. geschildert, während alle anderen, näher untersuchten Alkylenoxyde die Atomgruppierung:



zu enthalten scheinen und sämtlich durch Wasser entweder schon in der Kälte oder in der Wärme vollständig zersetzt werden.

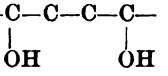
Vf. will damit nicht behaupten, dafs nicht auch ein komplexes Glykol vom Typus beispielsweise des Trimethylenalkohols spontane Anhydridbildung erleiden könnte; als ein derartiges Anhydrid wird das Aurin:



aufgefafst (ELTEKON, Ber. Chem. Ges. **161**. 395), sondern nur die Vermutung aussprechen,

[1] Ein solcher Körper wird leicht in eine β-Ketonsäure übergehen, wodurch die Zersetzung der Oxysäure beim Kochen mit Wasser eine Erklärung findet.

daſs unter sonst gleichen Verhältnissen die gröſste Neigung zur Wasserabspaltung bei den Glykolen der Form:



stattfinden wird.

Dafür spricht die Existenz der Abkömmlinge des Furfurans und auch des Thiophens; denn fassen wir das Furfuran als ein Benzol auf, in welchem die zweiwertige Gruppe —CH = CH— durch den zweiwertigen Sauerstoff ersetzt ist, und geben dem Thiophen die von V. MEYER vorgeschlagene analoge Konstitution, so haben wir in der That ein Alkylenoxyd und ein Alkylensulfid vor uns, bei denen, wie bei den Lactonen, eine Kette von vier Kohlenstoffatomen durch ein Sauerstoff-, resp. Schwefelatom geschlossen ist.

Eine Erklärung freilich für die eigenartige Festigkeit und Stabilität derartiger Verbindungen wird die bei allen Erfolgen doch einseitige Theorie der Atomverkettung, auf der unsere Strukturformeln basieren, nicht zu geben vermögen. Ziehen wir indessen noch das eigentümliche Verhalten der aromatischen Verbindungen der Parareihe in Betracht, insonderheit die Bildung des Chinons aus Anilin, so werden wir uns der Annahme nicht verschlieſsen können, daſs zwischen zwei Kohlenstoffatomen, die nach unseren Konstitutionsformeln durch zwei andere Kohlenstoffatome getrennt sind, eine besonders nahe Beziehung besteht, deren letzter Grund vielleicht in der Anordnung der Atome im Raume zu suchen ist (HJELT, Ber. Chem. Ges. **15**. 629.) (LIEB. Ann. **228**. 176—98. Anf. Mai. [April.] Halle.)

H. J. Van't Hoff, *Über die spaltbare inaktive Äpfelsäure.* Indem der Vf. gleiche Mengen rechtsdrehendes Ammoniumdimalat aus Vogelbeeren mischte, erhielt er das inaktive, spaltbare Dimalat von BREMER, welches die beiden, ehemals von PASTEUR beschriebenen Krystallformen zeigt. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **4**. 130.)

Eduard Nordmann, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Säurenitrile.* Von dem Acetonitril ausgehend, gelangt man mittels der Hydroxylaminreaktion zu dem *Äthenylamidoxim*, dem nächst höheren Homologen des *Isuretins*. Beide Verbindungen sind durch chemische Agenzien äuſserst leicht zersetzlich. Die Darstellung des Äthenylamidoxims gelingt daher nur bei Beobachtung bestimmter Kautelen, und besonders hat man Wasser bei seiner Bereitung möglichst fern zu halten. 69,5 Thle. salzsauren Hydroxylamins werden in genau soviel siedendem Wasser gelöst, daſs eine bei gewöhnlicher Temperatur schwach übersättigte Lösung des Salzes entsteht. Man trägt darauf unter Abkühlung 41 Thle. Acetonitril ein und setzt absoluten Alkohol hinzu. Um das Hydroxylamin in Freiheit zu setzen, fügt man eine Auflösung von 23 Thln. Natrium in absolutem Alkohol hinzu, filtriert nach 60—80 Stunden das ausgeschiedene Kochsalz ab, dampft im Vakuumapparat ein Viertel des ursprünglichen Volums ein und fährt, nachdem man mit einer dem angewendeten Hydroxylamin genau äquivalenten Menge wässeriger, möglichst konzentrierter Salzsäure versetzt hat, mit dem Eindampfen im luftverdünnten Raume bis zur beginnenden Krystallisation fort. Die Temperatur darf hierbei 35° nicht übersteigen. Das durch wiederholtes Auflösen in absolutem Alkohol und Ausfällen mit Äther gereinigte salzsaure Äthenylamidoxim bildet glänzende weiſse und hygroskopische Schuppen, die bei 140° schmelzen und beim Erwärmen mit Wasser in Hydroxylamin und Acetamid zerfallen. Um die freie Base $C_2H_6N_2O$ zu erhalten, löst man das Chlorid in absolutem Alkohol auf und fügt stark verdünntes Natriumalkoholat in äquivalenter Menge hinzu. Eine teilweise Zersetzung des Äthenylamidoxims ist dabei nicht zu vermeiden, dieselbe giebt sich durch graue, blaue bis violette Färbung der Lösung, sowie den hervortretenden Geruch nach Acetamid und Ammoniak zu erkennen. Die Lösung versetzt man mit Äther, filtriert ab und verdunstet das Filtrat im luftverdünnten Raume über konzentrierter Schwefelsäure. In die aus Kochsalz und Salmiak bestehende Ätherfällung gehen immer kleine Mengen einer Natriumverbindung des Äthenylamidoxims über, welche bewirken, daſs der getrocknete Niederschlag beim Erhitzen explodiert. Das Äthenylamidoxim trennt man von anhängendem Acetamid durch Waschen mit Äther und Chloroform. Die Base krystallisiert aus Alkoholäther in wasserhellen, langen, kreuzweis übereinander gelagerten Spieſsen vom Schmelzpunkte 135°. Eisenchlorid färbt ihre Lösung tief rot. Die Konstitution des Äthenylamidoxims wird durch die Formel $CH_3C\begin{matrix}N(OH\\NH_2\end{matrix}$ ausgedrückt, die Verbindung besitzt saure und basische Eigenschaften. Die schwefelsauren Salze sind zwar beständig, aber sehr hygroskopisch; die Alkalisalze sind wenig charakteristisch und äuſserst leicht zersetzlich; eine Lösung von Kupfersulfat und Ammoniak (desgl. die FEHLING'sche Lösung) fällt aus der wässerigen Lösung des Äthenylamidoxims oder eines Chlorids ein

blaugrünes basisches Kupfersalz $CH_3.C\langle^{NH_2}_{N.O.Cu.(OH)}$ heraus. Die Zersetzung des Äthenylamidoxims durch Wasser oder überschüssige Säuren oder Alkalien in Hydroxylamin und Acetamid erfolgt nach der Gleichung:

$$C_2H_6N_2O + H_2 = H_2N(OH) + CH_3CONH_2.$$

Salzsaures Äthenylamidoxim wird ebenso, wie das Benzenylamidoxim (TIEMANN, Ber. Chem. Ges. **17**. 128, 1685), von salpetrigsaurem Natrium unter stürmischer Stickstoffoxydulentwicklung in Acetamid und Wasser umgewandelt. Neben dem Geruche nach Acetamid tritt dabei ein deutlich davon verschiedener eigenartiger Geruch auf, welcher allem Anscheine nach von einer äufserst flüchtigen Substanz, vielleicht dem Diäthenylazoxim $CH_3.C\langle^{N-O}_{N}\rangle C.CH_3$, herrührt.

Versuche, durch Einwirkung von Carbonyl auf Äthenylamidoxim zu einem im Harnstoffrest phenylierten Äthenyluramidoxim zu gelangen, führten nicht zu dem gewünschten Resultate. Das dabei vielleicht zunächst entstehende Additionsprodukt ist sehr unbeständig und zerfällt sofort unter Bildung von Diphenylharnstoff. Phenylsenföl wirkt auf das Äthenylamidoxim bei 30—40° explosionsartig unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Ammoniak, Schwefeldioxyd, sowie Schwefelwasserstoff ein.

Der Äthyl- und Methyläther des Äthenylamidoxims sind leicht zersetzliche Verbindungen. Aus dem Natriumsalz des Amidoxims und Benzylchlorid entsteht der *Äthenylamidoximbenzyläther*, $CH_3-C\langle^{NO-CH_2-C_6H_5}_{NH_2}$, als hellgelbes, schwach, aber eigentümlich riechendes Öl, welches sich auch im Vakuumapparat nicht unzersetzt übersieden läfst. Dieser Äther besitzt nicht mehr saure, sondern nur basische Eigenschaften; das Chlorid desselben schmilzt bei 163°.

Aus Anilin und trocknem, salzsaurem Äthenylamidoxim gewinnt man das beständigere *Äthenylanilidoxim*, $CH_3-C\langle^{N(OH)}_{NH.C_6H_5}$, als bräunlich-gelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 121°; es bildet sowohl mit Säuren, als auch mit Basen Salze, die meist gut krystallisieren.

Das Äthenylamidoxim verhält sich gegen Benzoylchlorid dem Benzenylamidoxim (vergl. TIEMANN l. c.) durchaus analog. Obgleich es nicht gelungen ist, das einfache Benzoylderivat zu fassen, so konnte doch mit Leichtigkeit die Bildung eines *Äthenylazoximbenzenyls*, $CH_3-C\langle^{N-O}_{N}\rangle C.C_6H_5$, konstatiert werden. Die Verbindung bildet lange weifse Nadeln von eigentümlich aromatischem Geruche und schmilzt bei 57° zu einem Öl, aus welchem schon bei 78—80° schöne Krystalle sublimieren, und welches mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist. Sie zeigt alle Eigenschaften eines Azoxims, verhält sich gegen Säuren und Basen neutral und ist durch eine eminente Widerstandsfähigkeit gegen die stärksten chemischen Agenzien ausgezeichnet.

Das *Diäthenylazoxim*, $CH_3.C\langle^{N-O}_{N}\rangle C.CH_3$, bildet sich aus Äthenylamidoxim und Essigsäureanhydrid; Analysen hat Vf. wegen Mangel an Material nicht ausgeführt.

Aus dem Propionitril läfst sich, wie aus dem Acetonitril, mit Hilfe desselben Verfahrens ein Amidoxim, das *Propenylamidoxim*, $C_2H_5C\langle^{N(OH)}_{NH_2}$, darstellen, dessen Chlorid Vf. analysiert hat.

Die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchungen zeigen, dafs die Nitrile der Fettsäurereihe sich dem Hydroxylamin gegenüber ganz analog denen der aromatischen Säuren verhalten, dafs die gebildeten Produkte dieser Reaktion im ganzen in beiden Reihen gleiche Eigenschaften zeigen, dafs aber, während die Abkömmlinge aromatischer Nitrile durch hohe Beständigkeit sich auszeichnen, die Zersetzlichkeit der Methanderivate chemischen Einwirkungen gegenüber ungemein charakteristisch ist. (Inaug.-Dissert. 24. Febr. I. Chem. Universitäts-Laboratorium. Berlin.

E. Mulder, *Über die Eigenschaften der normalen Cyansäure und ihrer Derivate.* Der Vf. kommt zu folgenden Resultaten: 1. Wenn man normales Äthylcyanurat mit Natron in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verseift und das Produkt mit Salzsäure neutralisiert, so bildet sich ein Absatz eines krystallinischen Körpers von der Zusammensetzung $C_9N_3O_6H(C_2H_5)_2$, wahrscheinlich von der Struktur $3NC.2OC_2H_5.OH$ oder $2NC.2OC_2H_5.CO.NH$.

Die Diäthylcyanursäure von HABICH und LIMPRICHT, sowie die von WURTZ sind wahrscheinlich identisch und haben die Struktur $3CO.2NC_2H_5.NH$ (Diäthylisocyanursäure).

2. Das Rohprodukt giebt unter diesen Umständen dasselbe Diäthylcyanurat.

3. Das Rohprodukt von der Verseifung mit wässeriger Natronlösung bei gewöhnlicher Temperatur giebt mit Alkohol einen Niederschlag von Natriumcarbonat.

4. Verseift man das Rohprodukt mit alkoholischer Kalilösung bei gewöhnlicher Temperatur, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag in minimaler Menge, welcher nur sehr wenig Kaliumisocyanat enthält.

5. Das normale Äthylcyanurat in wässeriger Lösung giebt mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur Isocyanursäure.

6. Die normale Cyanursäure scheint nicht in freiem Zustande zu existieren. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **4**. 91—101.)

J. H. Gladstone und **Alfred Tribe**, *Untersuchungen über die Einwirkung des Kupferzinkpaares auf organische Körper der aromatischen Reihe.* 10. Teil. o- und p-Bromtoluol wird durch das Paar nicht angegriffen, aber das isomere Benzylbromid, C_7H_7Br. Die Reaktion ist im letzteren Falle so heftig, daſs man nur mit ganz kleinen Mengen Substanz auf einmal arbeiten kann. Es wird dabei etwas Zinkbromid gebildet, doch die Hauptprodukte sind Bromwasserstoffsäure und zwei anscheinend verschiedene harzähnliche Körper, von denen der eine in Äther löslich, der andere darin unlöslich ist; beide werden bei hoher Temperatur harzig und beim Destillieren zersetzt. Obwohl man dieselben nicht in völlig reinem Zustande herstellen konnte, so ergab die Analyse die empirische Zusammensetzung C_7H_6. Die Vff. schlagen dafür den Namen *α-* und *β-Benzilen* vor. Die Brom- und Nitroverbindungen derselben sind unkrystallisierbare Körper.

Bei Gegenwart von Äther verläuft die Reaktion ganz anders. Zink wird in gröſserer Menge gelöst, als zur Bildung der Verbindung $ZnBr_2$ nötig ist, denn das Verhältnis von Zink und Brom betrug konstant 1 : 1,6. Das organische Zink wurde nicht isoliert, es wurde durch Wasser zersetzt unter Bildung von Zinkhydroxyd, Zinkbromid und Toluol. Bei stärkerem Erhitzen schied sich auch Dibenzyl daraus ab.

Bei Gegenwart von absolutem Alkohol verläuft die Reaktion wiederum anders. Es bildet sich Toluol, C_7H_8, und eine organische Bromzinkverbindung, jedenfalls Bromzinkäthylat, $ZnBr.OC_2H_5$. Auch etwas Dibenzyl wird gebildet.

Bei Gegenwart von Wasser ist die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur langsam. In einigen Fällen entstanden aus dem Benzylbromid Dibenzyl und Zinkbromid, auch wurde etwas Toluol und Zinkoxybromid gebildet. (Chem. N. **51**. 235. 15. [7.] Mai. London, Chem. Soc.)

J. Meunier, *Über das β-Benzolhexachlorid.* Das gewöhnliche oder α-Benzolhexachlorid wurde von FARADAY 1825 entdeckt. Der Vf. hat ein Isomeres dieser Verbindung dargestellt und beschrieben (**83**. 278.) Dasselbe wurde durch siedendes alkoholisches Kali, sowie durch Erhitzen in Chlorwasserstoff und ein Chlorbenzol zersetzt, welches noch nicht genauer definiert war; die folgenden Mitteilungen haben diesen Zweck.

Die Substanz wurde in einem Ballon mit einer alkoholischen Lösung von überschüssigem Kali im Wasserbade am Rückfluſskühler erhitzt. Chlorkalium schied sich hierbei ab; man erhitzte so lange, als sich der Niederschlag noch vermehrte, was 3—4 Stunden dauerte. Eine einzige Stunde genügt zur Zersetzung des gewöhnlichen Hexachlorides. Hiernach leitete man in die abgekühlte Flüssigkeit Kohlensäure, um das überschüssige Kali zu neutralisieren und zu fällen. Nachdem die Alkalinität der Flüssigkeit verschwunden war, destillierte man im Wasserbade bis zur vollständigen Erschöpfung des Alkohols, goſs zu dem Rückstande Wasser und destillierte über freiem Feuer weiter. Die Mineralsalze lösen sich, und das flüssige Chlorbenzol, welches mit den Wasserdämpfen überdestillierte, sammelte sich in der Vorlage unter einer wässerigen Schicht, ohne eine Emulsion zu bilden. Das Wasser wurde durch Dekantation beseitigt, die letzten Spuren zuerst durch Filtrierpapier und dann durch Schwefelsäure im Vakuum. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Trichlorbenzols.

Dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erstarrt bei —16° zu einer weiſsen festen Masse. Über 0° wird ein Teil davon flüssig, während der Rest in Nadeln oder Prismen krystallisiert, die dem klinorhombischen Systeme anzugehören scheinen. Bekanntlich beobachtet man diese Art von Schmelzung auch bei dem krystallisierbaren Benzol. Die Prismen schmelzen bei 17°. Die Verbindung wird sehr leicht durch rauchende Salpetersäure angegriffen und verwandelt sich bei kurzem Sieden vollständig in ein Mononitroderivat, welches aus Alkohol in schwach gelblich gefärbten, bei 57° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Dieselben Eigenschaften hat JUNGFLEISCH für das nach der Methode von MÜLLER (Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Jod auf Benzol) dargestellte Trichlorbenzol beobachtet, und die Identität beider ist demnach nicht zweifelhaft. (C. r. **100**. 358—60. [9.*] Febr.)

Alfred Kölliker, *Zur Kenntnis der Derivate des Triphenylcarbinbromürs.* Der Vf.

giebt einige Berichtigungen zu der Arbeit über denselben Gegenstand von ALLEN und KÖLLIKER (S. 184.) (LIEB. Ann. **228**. 254—56. April.)

Karl Albrecht, *Über einige Pyrogallussäure- und Phloroglucinderivate und die Beziehungen derselben zu Daphnetin und Äsculetin.* Wird Diäthyläsculetin in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali und Jodäthyl im geschlossenen Rohr 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so geht es fast vollständig in das Kaliumsalz der α-Triäthoxyzimtsäure (WILL, Ber. Chem. Ges. **16**. 2110) über. Verwandelt man diese Säure mittels alkalischer Permanganatlösung in Triäthoxybenzaldehyd, und diesen bei 70° durch Oxydation mit alkalischem Chamäleon in die Triäthoxybenzoesäure, so gelangt man bei der trocknen Destillation des Kalksalzes der letzteren mit Ätzkalk zu einem *Triäthoxybenzol*, $C_6H_3(OC_2H_5)_3$, dessen Schmelzpunkt bei 34° liegt. Diese Verbindung ist isomer mit dem bei 39° schmelzenden Triäthyläther der Pyrogallussäure. Zur Entscheidung der Frage, ob das obige Triäthoxybenzol der Äther des Phloroglucins oder des Oxyhydrochinons sei, wurde zunächst versucht, den Triäthyläther des ersteren darzustellen. Vf. gelangte dabei zu denselben negativen Resultaten, wie BENEDIKT. Von einer Untersuchung des Oxyhydrochinons wurde wegen der Schwierigkeit, dasselbe rein darzustellen, Abstand genommen. — Ein zweiter Weg zur Lösung obiger Frage bot sich in dem Studium der aus Phloroglucin durch Einführung einer Carboxylgruppe darstellbaren Trioxybenzoesäure, von welcher ausgehend, man durch Überführung in eine Triäthoxybenzoesäure zu einer Verbindung gelangen mufste, welche mit der aus Äsculetin gewonnenen Triäthoxybenzoesäure zu vergleichen wäre. Bekannt sind bis jetzt von den sechs theoretisch möglichen Trioxybenzoesäuren die beiden sich von der Pyrogallussäure herleitenden (die Gallussäure und die Pyrogallocarbonsäure von SENHOFER und BRUNNER). Um das Verhalten der Trioxybenzoesäuren kennen zu lernen, schien es zweckmäfsig, zunächst die Gallussäure und die Pyrogallocarbonsäure, sowie ihre äthylierten Verbindungen näher zu studieren; überdies war zu erwarten, dafs eine dieser Säuren eine Triäthoxybenzoesäure liefern würde, welche sich als identisch mit der aus Daphnetin dargestellten Trioxybenzoesäure erweisen mufste. Dieser Nachweis dürfte um so mehr Interesse erregen, als die Stellung der Carboxylgruppe in der Gallussäure und der Pyrogallocarbonsäure noch nicht sicher nachgewiesen ist, während in der Stellung der Seitenkette im Daphnetin kein Zweifel herrscht, und man daher berechtigt war, derjenigen Trioxybenzoesäure, deren Äthylderivat mit der Triäthoxybenzoesäure aus Daphnetin identifiziert werden konnte, die Stellung des Daphnetins zuzuerkennen.

Wird der Gallussäureäthylester mit Kaliumhydrat und Jodäthyl behandelt, so erhält man den *Triäthylgallussäureäthylester* in glänzenden, bei 51° schmelzenden Krystallnadeln. Derselbe ist isomer mit dem Äther, welcher aus der aus Äsculetin erhaltenen Triäthoxybenzoesäure gewonnen werden kann; letzterer schmilzt bei 61°.

Beim Verseifen des Trigallussäureäthylesters mit alkoholischem Kali und Zusatz von Salzsäure zu dem entstandenen Salze erhält man die *Triäthylgallussäure*, $C_6H_2COOH(OC_2H_5)_3$, vom Schmelzpunkt 112°. Analysiert wurden das Silbersalz, welches bei etwa 200° schmilzt, und sich dabei unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung der Triäthyläther der Pyrogallussäure zersetzt, und das Barytsalz.

Der *Pyrogallocarbonsäureäthylester*, $C_6H_2(OH)_2.CO_2.C_2H_5$, bildet sich beim Sättigen der alkoholischen Lösung der Pyrogallocarbonsäure mit Salzsäuregas und schmilzt bei 86°. Der Ester enthält 1 Mol. Krystallwasser und beginnt schon bei 100° zu sublimieren. Beim Mischen der Lösungen des Esters mit alkoholischem Kali entsteht ein intensiv grün gefärbter Niederschlag, welcher beim Digerieren mit Jodäthyl verschwindet, wobei sich der *Triäthylpyrogallocarbonsäureäthylester* als farbloses Öl bildet. Aus diesem gewinnt man durch Verseifen die *Triäthylpyrogallocarbonsäure*, $C_6H_2.(C_2H_5O)_3.COOH$, welche bei 100,5° schmilzt. Ihr Silbersalz spaltet sich schon bei 130° in Kohlensäure und Triäthylpyrogallol.

Bei Vergleichung der Triäthylgallussäure und der Triäthylpyrogallocarbonsäure mit der von WILL und JUNG aus Daphnetin dargestellten Triäthoxybenzoesäure (Schmelzpunkt 100,5°) ergiebt sich, dafs die letztere mit der Triäthylpyrogallocarbonsäure völlig übereinstimmt. Die Pyrogallocarbonsäure ist das Orthoderivat: $C_6H_2COOH(1).(OH)_2$, was durch den Nachweis der Identität der Triäthylpyrogallocarbonsäure mit der aus Daphnetin dargestellten Säure bestätigt wird; hiernach dürfte die Konstitution der beiden von der Pyrogallussäure sich herleitenden Monocarbonsäuren nicht mehr zweifelhaft sein.

Nach dieser Klarstellung der Konstitution der Daphnetinabkömmlinge wurde versucht, auf analogem Wege von Phloroglucin ausgehend, zu den entsprechenden Verbindungen zu gelangen.

Zur Gewinnung der vom Phloroglucin sich ableitenden Trioxybenzoesäure wurde der von SENHOFER und BRUNNER an einer Anzahl von Phenolen erprobte Weg der Digestion der Phenole mit Ammoniumcarbonat und Kaliumdicarbonat eingeschlagen. Das dazu

nötige Phloroglucin wurde aus Hesperidin gewonnen. Die bei zwölf- bis siebzehnstündigem Digerieren von 4 Tln. Wasser bei 130° erhaltene *Phlorglucinmonocarbonsäure*, $C_6H_2(OH)_3COOH + H_2O$, spaltet sich in wässeriger Lösung schon unter dem Siedepunkt des Wassers in Kohlensäure und Phloroglucin. Ebenso leicht wie die Abspaltung erfolgt auch der Eintritt der Kohlensäure in das Phloroglucin. Ein Gemenge von Phloroglucin mit Kaliumbicarbonat und Wasser giebt schon nach kurzem Sieden beim Abkühlen Krystallnadeln, welche das Kaliumsalz der Phloroglucinmonocarbonsäure vorstellen. Der Krystallwassergehalt wurde durch Auffangen des Wassers im Chlorcalciumrohr, während die Säure im trockenen Luftstrome bei 100—110° erhitzt wurde, ermittelt. Die Monocarbonsäure giebt mit Alkalien bei Luftzutritt braune Lösungen, mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung, welche jedoch bald in schmutzigbraun übergeht. Ihr Kaliumsalz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Bei dem Versuch, die Phloroglucinmonocarbonsäure aus Phloroglucin herzustellen, welches mittels der Natronschmelze aus Resorcin gewonnen war, zeigte es sich, daſs die Säure stets mit einer anderen, in Wasser unlöslichen, gemengt war, welche sich als *Diresorcindicarbonsäure*, $C_6H_2(OH)_2COOH.C_6H_2(OH)_2COOH$, erwies. Ihr Barytsalz enthält 6 Mol. Krystallwasser, wogegen das Kalium und Silbersalz wasserfrei sind.

Auf das verschiedene Verhalten der Diresorcindicarbonsäure und der Phloroglucincarbonsäure kann man ein einfaches Verfahren gründen, um das Phloroglucin von beigemengtem Diresorcin zu befreien.

Bei der Verarbeitung gröſserer Mengen von Phloroglucin wurde die von SENHOFER und BRUNNER gegebene Vorschrift der Trennung der Säuren mittels der Barytsalze einhaltend, ein in Wasser unlösliches Barytsalz erhalten, welches beim Zersetzen mit Salzsäure eine der Phloroglucinmonocarbonsäure sehr ähnliche Säure lieferte. Näheres über dieselbe behält sich Vf. noch vor.

Als die Phloroglucinmonocarbonsäure zur Gewinnung des Äthylesters der nämlichen Behandlung, wie die Gallussäure und Pyrogallocarbonsäure, unterworfen worden war, wurde nicht der gewünschte Äther, sondern das *Diäthylphloroglucin*, $C_6H_2(OC_2H_5)_2OH$, erhalten; dasselbe destilliert unzersetzt und schmilzt bei 75°. Auch Kochen der Säure, resp. ihres Kalium- und Silbersalzes mit Jodäthyl führte nicht zum Ziele. — Das Diäthylphloroglucin, welches auch beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Phloroglucinlösung entsteht, giebt beim Behandeln mit Jodäthyl das *Triäthylphloroglucin*. $C_6H_3(OC_2H_5)_3$, vom Schmelzpunkt 43°.

Es sind demnach jetzt drei verschiedene Körper von der Zusammensetzung $C_6H_3(OC_2H_5)_3$ bekannt, wovon zwei sicher identifiziert sind, der eine als Pyrogallussäure-, der andere als Phloroglucintriäthyläther. Der bei 34° schmelzende, aus dem Äsculetin erhaltene Äther kann deshalb wohl nur als Triäthyläther des Oxyhydrochinons angesehen werden.

Wie Versuche zeigten, giebt nur das Phloroglucin, nicht aber das Resorcin und die Pyrogallussäure, beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholischen Lösungen den Triäthyläther. Ebenso leicht wie der Äthyläther bildet sich auch der *Methyläther des Phloroglucins*, $C_6H_3(OCH_3)_3$, als ein bei 52,5° schmelzender Körper. (Inaug.-Dissertat. 22. Dez. 1884. I. Chem. Universitäts-Laboratorium. Berlin.)

Otto Borgmann, *Über eine neue Benzylverbindung*. Das m-*Nitrobenzylchlorid*, $C_6H_4NO_2.CH_2.Cl$, wurde durch Chlorieren des Nitrobenzylalkohols, welcher auf einem erhitzten Wasserbade in einer mit Wasserluftpumpe verbundenen Retorte vorher getrocknet worden war, mittels Phosphorpentachlorid gewonnen. Das Chlorid krystallisiert in groſsen, weiſsen spieſsartigen Nadeln vom Schmelzpunkte 45—46° und ist leicht in Alkohol, Äther und Benzol löslich. Die alkoholische Lösung lieferte beim andauernden Erhitzen mit Cyankalium das entsprechende Cyanid, $C_6H_4NO_2.CH_2CN$, vom Schmelzpunkte 59—60°. (H. SALKOWSKI, Ber. Chem. Ges. **17**. 506). Dieses geht beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure in die m-*Nitrophenylessigsäure*, $C_6H_4—NO_2.CH_2—COOH$ (Schmelzpunkt 117°) über; das Silbersalz derselben krystallisiert in farblosen, seideglänzenden Nadeln. Durch Eintragen der Säure in ein heiſses Gemisch von Zinn und Salzsäure und Entzinnen der Lösung durch Schwefelwasserstoff erhält man das Chlorid der Amidosäure, aus welchem durch Natronlauge die m-*Amidophenylessigsäure*, $C_6H_4.NH_2.CH_2—COOH$, in schwach gelb gefärbten tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkte 148—149° frei gemacht wird.

Rauchende Salpetersäure in Gemeinschaft mit konzentrierter Schwefelsäure wandeln die Nitrophenylessigsäure in *Dinitrophenylessigsäure*, $C_6H_3(NO_2)_2CH_2COOH$ um, und zwar erhält man bei dieser Nitrierung zwei isomere Säuren: die eine in Benzol lösliche Säure schmilzt bei 137°, die andere darin unlösliche Säure bei 152°.

Um das primäre m-Nitrobenzylamin zu gewinnen, wurde zunächst das Chlorid mittels Silbercyanat in Cyansäureäther umzuwandeln versucht. Jedoch fand eine Abscheidung von Chlorsilber nicht statt. Dagegen wirkte sowohl alkoholisches, als wässeriges Ammoniak mit der gröſsten Leichtigkeit auf das Nitrobenzylchlorid ein. Während jedoch bei

der Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks die Reaktion sich nur bis zur Bildung der sekundären Base erstreckte, entstand durch Digerieren mit wässerigem Ammoniak nur sekundäres und tertiäres Amin.

Das primäre m-*Nitrobenzylamin*, $C_6H_4NO_2.CH_2NH_2$, ist ein schwach gelb gefärbtes Öl, welches beim Stehen an der Luft begierig Kohlensäure anzieht und dabei erstarrt. Es besitzt den charakteristischen Amingeruch und bildet ein in schönen Nadeln krystallisierendes, in Wasser weniger leicht lösliches Oxalat; das Platinchloriddoppelsalz ist gleichfalls schwer löslich. Es gelang auch, das primäre Amin in Krystallen zu erhalten: die Nadeln zerflossen an der Luft.

Das *sekundäre* m-*Nitrobenzylamin*, $(C_6H_4NO_2CH_2)_2NH$, krystallisiert aus Alkohol in gelblich gefärbten rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkte 87° C. Das Chlorhydrat ist schwer löslich in Wasser, desgl. das Platindoppelsalz.

Tertiäres m-*Nitrobenzylamin*, $(C_6H_4NO_2CH_2)_3N$, erhält man am besten durch mehrstündiges Digerieren des Nitrobenzylchlorids mit wässerigem Ammoniak bei 100°. Es bildet monokline Prismen vom Schmelzpunkte 162°, ist löslich in Eisessig und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und liefert kein salzsaures Salz mehr. Dieses Amin entsteht auch aus der sekundären Base und dem Chlorid, dagegen gelang es nicht, durch Digerieren des tertiären Amins, mit Benzylchlorid zur Tetrammoniumbase zu gelangen.

Verschiedene Versuche, das Amidobenzylamin darzustellen, mifslangen; da durch Digerieren des Nitrobenzylchlorids mit Ammoniak nur geringe Mengen des primären Amins erhalten wurden, so war es ausgeschlossen, durch Reduktion desselben zu dem erstrebten Körper $NH_2.C_6H_4—CH_2—NH_2$ zu gelangen.

Wird sekundäres Nitrobenzylamin in ein heifses Gemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen und das entstandene Zinnsalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man *sekundäres Amidobenzylaminchlorid*, $(C_6H_4NH_2CH_2)_2N3HCl$, welches, aus heifser konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert, sich in langen, schwach rosa gefärbten Nadeln ausscheidet; das salzsaure Salz liefert ein leicht lösliches Platindoppelsalz, und die aus ersterem durch Natronlauge freigemachte Base krystallisiert in prismenförmigen Nadeln, welche bei 86—87° schmelzen. In analoger Weise gewinnt man das in farblosen Nadeln krystallisierende, bei 142° schmelzende *tertiäre Amidobenzylamin*; das Platindoppelsalz desselben ist in Wasser schwer löslich.

Wird Nitrobenzylchlorid mit Zinn und Salzsäure reduziert, so entsteht eine äufserst zersetzliche Verbindung, welche wahrscheinlich das Chlorhydrat des *Amidobenzylchlorids* war.

Übergiefst man Nitrobenzylchlorid mit einer 33prozentigen Äthylaminlösung, so findet schon in der Kälte eine Reaktion statt; schneller vollzieht sich dieselbe beim Digerieren im zugeschmolzenen Rohre bei 100°. Man erhält das m-*Mononitrodibenzylmethylamin* von der Zusammensetzung $(C_6H_4NO_2.CH_2)_2N.CH_3$ und dem Schmelzpunkte 81° C. Mit Dimethylamin liefert das Nitrobenzylchlorid ein dickflüssiges, gelbgefärbtes Öl, das sich in Salzsäure löst, und dessen salzsaure Lösung mit Platinchlorid ein gut krystallisierendes Platindoppelsalz giebt. Die Analyse des letzteren erwies, dafs das Öl das m-*Nitrobenzyldimethylamin*, $C_6H_4NO_2.CH_2N(CH_3)_2$, war. Versuche, welche angestellt wurden, die Methylgruppen mit Hilfe von Salzsäure zu entfernen, um auf diese Weise zum primären Nitrobenzylamin zu gelangen, blieben resultatlos.

Aus Anilin und m-Nitrobenzylchlorid entstand das *Nitrobenzylanilin* oder m-*Nitrobenzylphenylamin*, $C_6H_4NO_2.CH_2.C_6H_5NH$, dessen salzsaures Salz weifse glänzende Blättchen vorstellt, welches sich nicht in ein Platindoppelsalz umwandeln läfst und eine sehr lose Verbindung ist. Schon Wasser entfernt die Salzsäure und macht die Base frei; letztere krystallisiert in langen, orangeroten Nadeln vom Schmelzpunkte 86°. Aus dieser Verbindung gewinnt man durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure leicht das m-*Amidobenzylphenylamin*, $C_6H_4(NH_2)CH_2(C_6H_5NH)$ (Schmelzpunkt 67°).

Bei dem Nitrieren des Benzaldehyds wird ein schweres gelbes Öel erhalten, welches nach den Untersuchungen verschiedener Chemiker ein Gemisch von isomeren Nitrobenzaldehyden, hauptsächlich die Orthoverbindung darstellt. Von der Gegenwart des Orthonitrobenzaldehyds kann man sich leicht durch die von BAEYER aufgefundene Indigoreaktion überzeugen, indem man das Öl in schwach alkalischer Lösung mit Aceton behandelt. Läfst man dieses Öl mit der zehnfachen Menge Natronlauge stehen, so scheiden sich Krystalle von *Orthonitrobenzylalkohol* (Schmelzpunkt 74°; vgl. JAFFÉ, Ztschr. physiol. Chem. 2. 47) aus. Durch Chlorierung desselben gelangt man zum o-*Nitrobenzylchlorid* (Schmelzpunkt 48—49°), aus dem man mittels Cyankalium das Cyanid und daraus wieder die o-*Phenylessigsäure* (Schmelzpunkt 140°) darstellen kann.

Als der m-Nitrobenzaldehyd behufs Darstellung des Alkohols mit konzentrierter Natronlauge, anstatt mit der verdünnten Lauge behandelt wurde, bildete sich die m-*Azoxy-*

benzoesäure $O\langle \begin{matrix} N-C_6H_4COOH \\ N-C_6H_4COOH \end{matrix}$, welche mit der von GRIESS erhaltenen Säure in ihren Eigenschaften übereinstimmt. (Inaug. Dissertat. 15. Dez. 1884. Berlin.)

7. Analytische Chemie.

E. Léger, *Einige Anwendungen des Phenolphtaleïns in der Maſsanalyse.* Der Vf. hat beobachtet, daſs die meisten Alkaloide auf das Phenolphtaleïn nicht einwirken. Hierdurch wird es möglich, dasselbe zur Bestimmung der Säuren in Alkaloidsalzen zu benutzen. Versetzt man 10 ccm titrierter Schwefelsäure mit Morphin, Cinchonin, Chinin, Chinidin oder Brucin, so findet man, daſs sich hierdurch der Titer der Säure nicht ändert, d. h. man verbraucht dieselbe Alkalimenge, wie ohne jenen Zusatz. Das Alkali sättigt hier also nicht bloſs die freie Säure, sondern verdrängt auch das damit verbundene Alkaloid. Ebenso verhält sich Salzsäure und Salpetersäure. Da die oben genannten Alkaloide sehr verschiedenen Gruppen angehören, so darf man annehmen, daſs die meisten natürlichen Alkaloide das gleiche Verhalten zeigen. In der That hat der Vf. als Ausnahmen bis jetzt nur das Cicutin und Codeïn gefunden. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **11**. 425—28.)

A. Gawalovski, *Nachfluſsbürette für reduzierbare und Gummischläuche zerstörende Titerflüssigkeiten.* Diese in der nebenstehenden Abbildung (Figur 1) dargestellte Bürette *A* ist nach MOHR's Prinzip mit verbessertem GEISSLER'schen Ablaufhahne versehen und besitzt bei *c* ein mit Durchgangshahn sperrbares Nachfluſsheberrohr. Letzteres kann entweder nur frei in eine mit Ausschnittglasplatte verschlossene Nachfluſsflasche gesenkt werden, oder aber, mittels Kautschuckkappen (nicht Stöpsel) mit der Flasche *D* verbunden. Die Luftzirkulation kann in bekannter Weise durch die Glasröhren *E* und *F* hergestellt werden. Die Kugelröhre in *F* wird mit einer Schutzlösung, angepaſst dem Charakter der Titerflüssigkeit, beschickt.

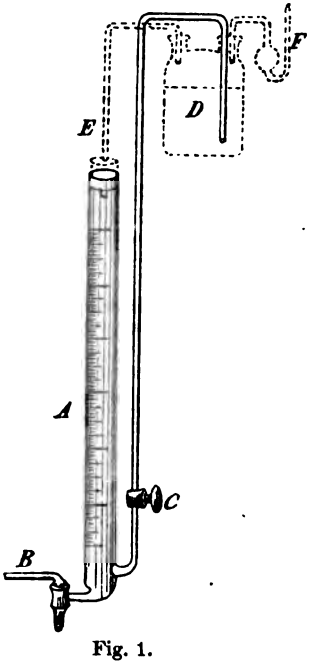


Fig. 1.

Fig. 2.

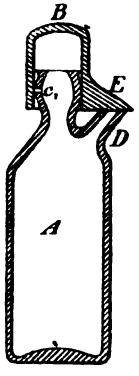
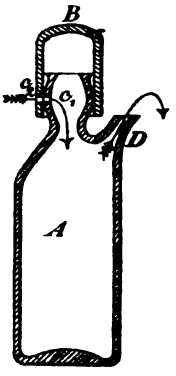


Fig. 4.



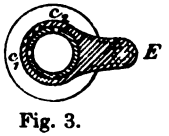


Fig. 3.

Die Herren FISCHER & RÖWER in Stützerbach werden diese Bürette bereit halten. (Ztschr. anal. Chem. **24**. 218. Mitte April. [2. Dez. 1884.] Brünn.)

A. Gawalovski, *Reagensflaschen.* *A* ist eine Kappenflasche ohne Stöpsel. Die Halskropfung ist bei c_1 durchbohrt; dieser Öffnung gegenüber ist ein Auslaufstutzen *D* angeblasen. Die Kappe *B* besitzt bei *E* eine angeschmolzene Glasnase und im rechten Winkel zu deren Durchschnittslinie bei c_2 eine Bohrung, von derselben Dimension wie c_1. Wird die Kappe in der Stellung Fig. 2 und 3 aufgesetzt, so ist c_1, c_2 und *D* geschlossen. Wird die Kappe in die Stellung Fig. 4 gedreht, so ist der Ausfluſs *D* frei, während die Luft durch die sich jetzt deckenden Öffnungen c_1, c_2 von der entgegengesetzten Seite ungehindert eindringen kann. Die Nase *E* wird derart geschliffen, daſs die *D* verschlieſsende Fläche behufs leichteren Abgleitens und Aufschiebens auf *D* bequem gleitet. Nach beendigtem Gebrauche dreht man die Kappe wieder in die Lage Fig. 2 und 3, und ist dann das in der Flasche befindliche Reagens unter vollkommenem Verschlusse.

Die Vorteile dieser Neuerung sind einleuchtend: 1. Kein Eindringen flüchtiger Gegenreagenzien; 2. kein Stöpsel, und infolge dessen leichteres Hantieren mit der Flasche, insbesondere ist aber auch kein Einfrieren der Stöpsel, selbst bei Laugen, möglich.

Die Herren FISCHER & RÖWER in Stützerbach, und Hr. E. KAWALIER in Neu-Sasawa, Böhmen, erklärten sich zur Anfertigung dieser durch kein Patenthonorar irgendwie in der allgemeinen Einführbarkeit gehemmten Flaschenform bereit. (Ztschr. anal. Chem. **24**. 216—18. Mitte April. [2. Dez. 1884.] Brünn.)

E. Pflüger, *Über eine Methode, für die Maßanalyse Lösungen genau bestimmten Prozentgehaltes herzustellen.* Vf. verwendet dazu einen Kolben mit Marke (zu beziehen bei FRANZ MÜLLER in Bonn); über der Marke erweitert sich der Hals zu einem kleineren Ballon, der oben durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschließbar ist. Nach genauer Abmessung der konzentrierteren Flüssigkeit fügt man die zur Herstellung der gewünschten Konzentration berechnete Wassermenge aus einer Bürette bei und kann dann bequem mischen. Es versteht sich von selbst, daß man durch Prüfung mit einem Aräometer die konzentriertere Flüssigkeit vorher der niedrigeren gewünschten Konzentration möglichst angenähert hat. Bei Bereitung von Lösungen bestimmter Konzentration ist man nicht gezwungen, die 1, 2 oder x Litern entsprechende Menge der zu lösenden Substanz genau abzuwägen. Es genügt, daß man etwas mehr als die berechnete Menge abwägt und dann bestimmt, wieviel Wasser noch zugesetzt werden muß, nachdem man bis zur Marke aufgefüllt hat. (PFLÜGER's Arch. **36**. 101—2. Physiolog. Laboratorium Bonn.)

Erich Harnack und **Ed. Dietrich**, *Über die Wirkungen des Rubidium- und Cäsiumchlorides auf den quer gestreiften Muskel des Frosches.* (Arch. f. experim. Pathol. und Pharmakol. **19**. 153—84. [Nov. 1884.] 15. April 1885. Halle.)

G. Neuhöffer, *Untersuchung von Brunnenwasser auf unterschwefligsaure Salze.* Eine solche Verunreinigung kommt nicht nur in der Nähe von Gasanstalten, sondern auch zuweilen in Gegenden vor, wo Weinbau betrieben wird. Namentlich in Brunnen, in deren Nähe die Fässer durch Schwefeln und Beizen gereinigt werden. Der Nachweis erfolgt nach der Methode von VOHL: 1 l des fraglichen Wassers wird mit essigsaurem Blei versetzt, der gebildete weiße Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, mit Natriumcarbonatlösung gekocht und das Filtrat fast zur Trockne verdampft. In einem Reagensglase ist sodann reines, schwefelfreies Zink mit verdünnter Salzsäure zu übergießen und dann ein Tropfen obigen Filtrates zuzufügen. Bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Salze macht sich alsbald Entwicklung an Schwefelwasserstoff bemerkbar. (Rep. anal. Chem. **5**. 43—44.)

R. Ulbricht, *Das Kaliumtetraoxalat als Urmaß für die Maßanalyse.* Ein ebenso leicht darzustellendes wie unveränderliches „Urmaß" für acidimetrische und alkalimetrische, und für Bestimmungen des Wirkungswertes des Kaliumpermanganates ist das Kaliumtetraoxalat. Auch als Titersäure ist seine Lösung vielfach mit Vorteil zu verwenden. Alle die Schwierigkeiten, Unbequemlichkeiten und Unsicherheiten, welche der Darstellung und dem Gebrauche von Oxalsäurehydrat oder Ammonioferrosulfat, oder auch von Eisendraht anhaften, fallen hier weg. Das Kaliumtetraoxalat ist von ganz konstanter Zusammensetzung und weder hygroskopisch noch verwitternd. E. MEISSL, der dem Vf. das Salz für gedachte Zwecke empfahl, schrieb darüber: „Zu alkalimetrischen Bestimmungen, sowie zur Titerstellung der Chamäleonlösung benutzte Vf. anstatt der Oxalsäure oder der einfach sauren Salze derselben, die teils schwierig zu reinigen sind, teils mehr oder weniger leicht Krystallwasser abgeben, das vierfach oxalsaure Kali:

$$C_2HKO_4 + C_2H_2O_4 + 2H_2O.$$

Dieses Tetraoxalat zeichnet sich dadurch aus, daß es kein Krystallwasser verliert, leicht umzukrystallisieren und rein zu erhalten ist. Vf. besitzt solches Oxalat, das gegenwärtig neun Jahre alt ist und noch genau denselben Wirkungswert besitzt, als unmittelbar nach der Darstellung. Die Darstellung des Salzes ist sehr einfach. Man erhält es, wenn man die gesättigte Lösung eines Kaliumoxalates mit der berechneten Menge einer gesättigten Oxalsäurelösung versetzt, wobei man vorsichtiger Weise von letzterer einen kleinen Überschuß nimmt. Das Salz fällt beim Erkalten heraus. Schließlich krystallisiert man es mehrmals um, durch Auflösen in heißem Wasser und nachheriges rasches Abkühlen.

Gut ist es, die Abkühlung unter fortwährendem Schütteln oder Rühren vorzunehmen, um möglichst kleine Krystalle, die keine Mutterlauge einschließen, zu erhalten. Getrocknet muß das Salz durch Absaugen und einfaches Liegen an der Luft werden. Bei höherer Temperatur liegt die Gefahr nahe, daß doch Krystallwasser weggehen könnte, obwohl das Salz erst bei 125—130° alles Wasser abgiebt."

Die Lösung des Oxalates mit 3,35 g im Liter[1] hält sich im sterilisierten Zustande mindestens 14 Tage unverändert. Eine solche Lösung eignet sich zur Bestimmung des Wirkungswertes der Permanganatlösung für Gerbsäurebestimmungen. Für die Bestimmung der „Säure" im Weine und Titerstellung des Barytwassers hat der Verf. früher schon eine Lösung mit 8,45 g des Tetraoxalates im Liter empfohlen (dagegen 1 l Barytwasser = ca. 8,54 g BaO_2H_2 und ca. 7 g $BaCl_2.2H_2O$). (Pharm. Centralh. **26**. 198—99.)

E. Divers und **M. Shimosé**, *Einfache Methode zur quantitativen Trennung von Tellur und Selen.* Es ist schon seit langer Zeit durch Rose bekannt, dafs zur Fällung von Selen durch schweflige Säure die Gegenwart von Salzsäure nötig ist; Rose zeigte ferner, dafs bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure Selen durch schweflige Säure zwar gefällt wird, aber nur unvollkommen. Die Vff. haben gefunden, dafs bei Gegenwart von mäfsig konzentrierter Schwefelsäure die Fällung des Selens durch schweflige Säure vollständig ist. Tellur dagegen wird unter diesen Umständen nicht gefällt. Hieraus ergiebt sich eine Methode zur Trennung von Selen und Tellur. Die gemischten Substanzen werden mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, wodurch sie oxydiert und zum gröfsten Teil gelöst werden. Die saure Flüssigkeit wird mit einer konzentrierten Lösung von schwefliger Säure bis zum fünffachen Volum versetzt. Hierdurch wird alles Selen abgeschieden. Zu der verdünnten und filtrierten Lösung setzt man dann Salzsäure und abermals eine Lösung von schwefliger Säure hinzu, wodurch alles Tellur niedergeschlagen wird. (Chem. N. **51**. 199. 24.[16.] April. London. Chem. Soc.)

O. Loew, *Notizen. I. Über die Schwefelbestimmungen in Proteïnstoffen.* Vf. wendet sich gegen die von Hammarsten ausgesprochenen Bedenken betreffs der von ihm angewandten, von Piria und Schiff herrührenden Methode der Schwefelbestimmung. (Vgl. **85**. 385.)

II. Über die Natur der ungeformten Fermente. Erwiderung auf die Arbeit von Sundberg: „Ein Beitrag zur Kenntnis des Pepsins". (**85**. 404.) (Pflüger's Archiv. **36**. 169—171.)

L. P. Kinnicutt und **R. E. Sweetser**, *Bemerkungen über Schulze's Prozefs zur quantitativen Bestimmung von Halogenen in aromatischen Verbindungen.* K. E. Schulze (Ber. Chem. Ges. **17**. 1675) verfährt bei der Bestimmung der Halogene, welche sich in den Seitenketten aromatischer Verbindungen befinden, in der Weise, dafs er die zu untersuchende Substanz mit alkoholischer Silbernitratlösung am Rückflufskühler oder in einer Druckflasche kocht (wobei Silberhalogenid entsteht). Vff. zeigen, dafs die Methode, welche Schulze nur an vier Körpern: Benzylchlorid, Benzalchlorid, β-Naphtylchlorid und Bromid geprüft hat, nur einer beschränkten Anwendung fähig ist. Die α-Phenylmonobrompropionsäure ergab ein befriedigendes Resultat, dagegen nicht der Phenyldibrompropionsäureäthyläther. Derselbe lieferte nach obigem Verfahren nur ca. die Hälfte der theoretischen Brommenge (bei fünf Minuten langem Kochen 23,43 p. c., bei zwanzig Minuten langem Kochen 24,24 p. c. Brom (nach Theorie) 47,62 p. c. Es entstand dabei Monobromstyrol, welches der weiteren Zersetzung durch Silbernitrat Widerstand leistete. Die α-Phenyltribrompropionsäure ergab bei zwanzig Minuten langem Kochen mit Höllenstein nur 37,73 p. c., die β-Phenyltribrompropionsäure nur 34,27 p. c., statt 62,54 p. c. Brom. Die α- sowohl, als auch β-Monobromzimtsäure wurde gar nicht angegriffen. (Amer. Chem. Journ. **6**. 415—16.)

G. Jacquemin, *Bestimmung des Cyans in Gasgemengen.* Da das in der (S. 437) beschriebenen Weise dargestellte Cyan Kohlensäure enthalten kann, wenn die angewendeten Substanzen nicht ganz rein waren, so ist es wichtig, auf leichte Weise den Grad der Reinheit des Gases bestimmen zu können. In dem Falle, dafs das Cyan mit Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff und Sauerstoff gemischt ist, kann man es durch Mangansuperoxyd, rotes Quecksilberoxyd, Mennige oder Bleisuperoxyd bei Gegenwart von Wasser absorbieren, allein ein flüssiges Absorptionsmittel ist wegen der rascheren Wirkung vorzuziehen.

Man könnte deshalb einen Versuch von Beketoff benutzen, aus welchem sich ergiebt, dafs krystallisierbare Essigsäure, welche 4—5 p. c. Wasser enthält, ihr 80faches Volum Cyan absorbierte. Der Vf. beabsichtigt, diese Reaktion zu verifizieren und auf ihre Anwendbarkeit zu prüfen. Zuvörderst hat er als Absorptionsmittel das Anilin benutzt, welches sich mit Cyan zu Cyananilin verbindet. Er hat bereits festgestellt, dafs

---

[1] Wenn 10 Mol. $C_2HKO_4.C_2H_2O_4.2H_2O$ (= 2535,1 Gewtl. nach U. Kreusler's Atomgew.-Tafeln, Bonn, bei Ed. Weber, 1884), 8 Mol. $KMnO_4$ (= 1261,36) und 17 Mol. H_2SO_4 in Wechselwirkung treten, dann entsprechen 1,6667 g übermangansaures Kalium 3,3497 g, rund 3,35 g Tetraoxalat.

weder Kohlensäure, noch Kohlenoxyd, noch Luft während 24stündiger Berührung vom Anilin in merkbarer Menge absorbiert wird, dafs dagegen das Cyan besonders beim Schütteln rasch aufgenommen wird. Als Gemenge aus verschiedenen Volumen Cyan und Kohlensäure in dieser Weise behandelt wurden, war es stets leicht, das Volum des einen und des anderen Gases festzustellen. (C. r. **100**. 1006—7. [13.*] April.)

E. Pflüger und **K. Bohland**, *Über die Bestimmung des Stickstoffes im menschlichen Harne.* Zunächst wurde die alte von KJELDAHL auf's Neue empfohlene Methode der Ammoniakbestimmung mittels Jodkalium, jodsaurem Kalium und Natriumhyposulfit bei Gegenwart von Schwefelsäure in eingehendster Weise geprüft, wobei es sich ergab, dafs diese Methode nicht frei von „Zucker" sei. In erster Linie wird hervorgehoben, dafs stark verdünnte Säuren Jodkalium und Kaliumjodat nicht vollständig zersetzen, weshalb nach Zusatz der zur Bindung des freien Jodes notwendigen Menge von Natriumhyposulfit die Flüssigkeit für viele Minuten, mitunter auch Stunden farblos bleiben kann, gleichwohl aber noch freie Säure enthält, welche sehr allmählich neues Jod frei macht und den gelben Farbenton wieder zurückruft.

Ferner wurde die Stärke als Indikator bald ganz aufgegeben, weil die gelbe Farbe des Jodes es mit der blauen der Jodstärke durchaus aufnimmt (vorausgesetzt Tageslicht), ohne mit den Nachteilen dieser verknüpft zu sein. Die Empfindlichkeit des Auges ist so grofs, dafs eine Jodmenge, die in $^1/_2$ l Wasser gelöst und durch einen Tropfen von $^1/_{10}$ Normalnatriumhyposulfitlösung durchaus gebunden wird, noch sehr deutlich den gelbgrünen Farbenton hervortreten läfst. Da ein mittlerer Tropfen = 0,03 ccm und 1 ccm $^1/_{10}$ Hyposulfit = 1,4 mg Stickstoff ist, so entspricht also die deutlich quantitativ analysierbare Jodmenge in so grofser Verdünnung noch 0,042 mg Stickstoff und sogar noch weniger. Der Titrationsprozefs mufs wegen seiner ungewöhnlich langen Dauer unter gewissen Kautelen ausgeführt werden; vor allem darf die Luft keine Säuren enthalten. — Vff. haben auch beobachtet, dafs die Flaschen, in denen mit Hyposulfit titriert wird, nicht mit Säuren gereinigt werden dürfen, wenn man sie auch vor dem Versuche mehrmals mit gutem destillierten Wasser ausspült. Es scheint, als ob manches Glas, das mit starker Säure in Berührung gekommen ist, einen Teil bindet, und dann locker gebundene Säuren an die in der Flasche enthaltene Flüssigkeit allmählich und ganz langsam abgiebt. In solchen Flaschen wird bei Titration mit Hyposulfit oft in vierzehn Tagen die Titration nicht zu Ende geführt. — Vff. können die Angaben KJELDAHL's bestätigen, dafs das Rohr, welches vom Kühler das Ammoniak der Vorlage zuführt, keineswegs in die Säure einzutauchen braucht, wenn nur genügend Säure vorhanden ist und die Destillation nicht zu heftig betrieben wird. Dagegen tritt ein zwar sehr kleiner, aber doch deutlich nachweisbarer Ammoniakverlust ein, wenn man keine Säure vorlegt.

Eine wesentliche Fehlerquelle liegt in dem Ammoniakgehalt der englischen und rauchenden Schwefelsäure. Meist betrug er ca. 1 mg N für 40 ccm, stieg aber in seltenen Fällen auf das zehnfache dieses Wertes und mehr. Aus diesen Gründen ist jede Woche durch mehrere blinde Versuche der Ammoniakgehalt der Schwefelsäuren festzustellen — mit Berücksichtigung eines eventuellen Gehaltes an Salpetersäure, was ein Auskochen vor der Destillation des Ammoniaks voraussetzt, da ja KJELDAHL gefunden, dafs die rauchende Schwefelsäure Nitrate zum Teil in Ammoniak überführt. Diese blinden Versuche liefern die notwendige Korrektur für den gefundenen Stickstoff.

Die weiteren Versuche zielten darauf hin, die Bedingungen zu ermitteln, welche bei einer genauen Bestimmung des Stickstoffes nach KJELDAHL einzuhalten sind, und führten zu dem Ergebnisse, dafs 5 ccm Harn mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure zehn bis zwölf Stunden lang gekocht werden müssen. Handelt es sich nicht um die höchste Genauigkeit, so erlangt man den nahezu richtigen Wert, wenn man mit einer sehr heifsen Flamme eine Stunde lang kocht. Die Entfärbung des Harnes deutet den Augenblick an, wo der gröfste Teil des Stickstoffes in Ammoniak übergeführt ist. Um einen Verlust beim Kochen durch Spritzen auszuschliefsen, wird auf die Öffnung des Kochfläschchens ein Vorstofs gesetzt, der sich nach oben verjüngt und seitlich abbiegt; das Ende des Vorstofses läfst man in ein Reagensglas hineinragen.

Vergleichende Untersuchungen über die Analyse des Stickstoffes im Harn bei Titration mit Merkurinitrat und beim Kochen mit rauchender Schwefelsäure zeigten, dafs die Titration des Harnstoffes mit Merkurinitrat, falls sie genau nach den von PFLÜGER gegebenen Vorschriften und unter Anwendung seiner Korrektionsformel ausgeführt wird, sehr nahezu den Stickstoff richtig zu berechnen gestattet. Man macht hierbei die natürlich irrige Annahme, dafs alles Quecksilber nur von Harnstoff in Beschlag genommen würde. Wenn die LIEBIG'sche Methode trotzdem anwendbar bleibt, so mufs dies darin liegen, dafs im Harn des Menschen die überwiegende Menge des Stickstoffes in der That im Harnstoffe enthalten ist, und dafs die verschiedenen, neben dem Harnstoffe durch Merkurinitrat fällbaren Substanzen Fehler im entgegengesetzten Sinne geben, welche sich

beinahe aufheben. Die Titration des Stickstoffes mit Merkurinitrat giebt nach 46 Versuchen im allgemeinen um 0,2 p. c. kleinere Werte, als die KJELDAHL'sche Methode. Diese Differenz ist zu klein, um unter den obwaltenden Umständen mit Sicherheit als bewiesen zu gelten.

Um mit der LIEBIG'schen Methode hinreichend genaue Resultate zu erlangen, müssen genau die von den Vffn. angegebenen Bedingungen eingehalten werden, welche ungefähr in folgendem bestehen.

Man mifst in einem auf Ausguſs geaichten Maſsfläschchen 200 ccm Harn ab, ebenso in einem 100 ccm-Kölbchen LIEBIG'sche Barytmischung; beide Flüssigkeiten werden gemischt, 150 ccm davon abfiltriert und mit verdünnter, chemisch reiner Salpetersäure neutralisiert, dann ein paar Tropfen Salpetersäure mehr zugesetzt, Bariumcarbonat zugefügt und gut umgerührt. Hierdurch erhält man eine absolut neutrale Flüssigkeit; 15 ccm der Harnbarytmischung entsprechen 10 ccm Harn. Nachdem der Chlorgehalt (nach HABERFERNHOLZ) bestimmt ist, wird die genau abgemessene Menge Silbernitrat zu den 150 ccm gesetzt und filtriert.

Von der meist sehr klaren und wenig gefärbten Harnmischung, aus welcher alle Schwefel-, Phosphor- und Salzsäure entfernt ist, wird soviel abgemessen, daſs man 10 ccm Harn im Becherglase hat, und macht den Probeversuch mit Dicarbonat, wie dies PFLÜGER vorgeschrieben. Nun ersieht man aus der zu diesem Zwecke angefertigten Tabelle, wie viel Kubikzentimeter Normalsodalösung nötig sind zur Neutralisation der Zahl Kubikzentimeter Quecksilberlösung, welche man zuzusetzen wünscht. Hauptsache ist, daſs der Glashahn der Bürette und das Abfluſsrohr hinreichend weit seien, damit die Lösung mit gröſster Geschwindigkeit abfliefse. Nachdem man die Hauptmenge in einem Gusse zugesetzt hat, schwenkt man das Becherglas rasch und läſst dann unter fortwährender Rotation der Flüssigkeit so schnell als möglich die vorher bekannte Sodalösung zufliefsen. Eine der wichtigsten Bedingungen ist das Intervall, welches zwischen dem plötzlichen Zusatze und dem notwendigen Volum der Quecksilberlösung liegen soll. Weil der gelbliche Schein, von dem kein Harn ganz frei ist, leicht über das erste Erscheinen des Index täuschen kann, haben die Vff. neben einem Maximalwerte stets auch einen Minimalwert bestimmt, der die Beobachtung des ersten Index bei möglichstem Weifs der Harnmischung ermöglicht; es wird derjenige Wert genommen, welcher bei richtigem Intervall am meisten sich dem Maximalwerte annähert. Das zu kleine Intervall giebt sicher das Überschrittensein der wahren Grenze an. Vff. sprechen noch über die Beobachtungen des Index und über die Bereitung und Einstellung der Quecksilberlösung. (PFLÜG. Archiv **36.** 102—65. Physiol. Laborat. Bonn.)

Edward Divers und **Tetsukichi Shimidzu**, *Über die Anwendung von Schwefelsäure an Stelle der Salpetersäure zur Oxydation der Sulfide zur Bestimmung ihrer Metalle.* Die Anwendung der Schwefelsäure zur Oxydation der Sulfide in der analytischen Chemie bietet gegenüber der Salpetersäure folgende Vorteile: Gröſsere Einfachheit in der Handhabung des Verfahrens, keine Trübung durch freie Schwefelsäure, raschere Vollendung der Oxydation, weniger Verbrauch an Reagens und verhältnismäſsig wenig Rauch. Hieran knüpfen Vff. eine Beschreibung der Einwirkung der Schwefelsäure auf Ferrosulfat und auf Pyrite, sowie auf Quecksilbersulfid. (Chem. N. **51.** 193. 24. April.)

P. Carles, *Titrieren des Jodkaliums.* Gegen die von dem Vf. vorgeschlagene Abänderung der PERSONNE'schen Methode (**83.** 249) waren in französischen Journalen Bedenken erhoben worden, als gäbe dieselbe immer zu hohe Resultate. Die Abänderung des Vf.s besteht bekanntlich nur in der Anwendung mit Alkohol versetzter Lösungen. Hierdurch wird, wie vorauszusehen war, allerdings eine kleine Menge Quecksilberjodid gelöst und die Abscheidung desselben infolge dessen etwas verzögert, welche in wässerigen Lösungen infolge der Dissociation des Kaliumquecksilberjodids sogleich erfolgt. Der Vf. hat seit 1882 sehr häufig Gelegenheit gehabt, die modifizierte PERSONNE'sche Methode anzuwenden und dieselbe niemals fehlerhaft gefunden, allerdings unter der ausdrücklichen Bedingung, gewisse Vorsichtsmafsregeln anzuwenden, welche die Konstanz des Titers der Quecksilberlösung garantieren. So mufs der Alkohol durch Destillation derart rektifiziert sein, daſs er keine festen Extraktivstoffe, welche er etwa den Transportfässern entzogen haben könnte, oder Aldehyde, welche beim Anfang der Destillation mit übergehen, enthält. Ohne diese Reinigung wird die Quecksilberlösung trübe, setzt Calomel ab, verliert an Titer und giebt dann immer zu hohe Resultate. Überdies mufs der Titer der Quecksilberlösung häufig kontrolliert werden; hierzu bedient sich der Vf. eines chemisch reinen und geschmolzenen Jodids und einer Normallösung von reinem und geschmolzenem Silbernitrat. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **11.** 504—506. Mai.)

G. Kassner, *Über den Nachweis von Amylalkohol und Solanidin in einer giftigen Kartoffelschlempe.* Bei der Untersuchung einer Kartoffelschlempe auf ihren Gehalt an

Äthyl- und Amylalkohol, von denen der letztere nach der in den Ber. d. Chem. Ges. 1882, von MARQUARDT angegebenen Methode bestimmt wurde, mufste diese auch auf den Nachweis anderer giftiger Stoffe ausgedehnt werden, weil Kühe nach dem Genusse dieser Schlempe erkrankt seien und ebenso auch Personen, welche die Kartoffeln desselben Feldes genossen hätten. Dieser Mitteilung war hinzugefügt worden, dafs jenes Feld mit Chilisalpeter gedüngt gewesen sei. Wenn nun auch ein Zusammenhang dieses Umstandes mit der giftigen Wirkung der Schlempe nicht denkbar schien, so war andererseits doch der Gehalt an Amylalkohol, gleich 0,68 pro Mille, zu gering, als dafs dieser die Ursache der Intoxikation sein konnte. Es wurde daher, nachdem ein Teil der Schlempe mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerstört worden war, zunächst die Untersuchung auf giftige Metallsalze, welche vielleicht aus dem Material der in der Brennerei benutzten Gefäfse und Rohrleitungen hätten stammen können, unternommen. Es konnte jedoch nichts anderes als ein geringer Gehalt an Eisen festgestellt werden.

Es wurde daher in einer zweiten Portion des Materials der allgemeine Gang zur Abscheidung der Alkaloïde eingeschlagen. In der That gelang es, in der Ausschüttelung der mit Ammoniak versetzten Flüssigkeit durch Amylalkohol deutliche krystallinische Rückstände, sowie in den mit angesäuertem Wasser aufgenommenen Verdunstungsrückständen die charakteristischen Alkaloïdreaktionen zu erhalten.

Über die Natur des vorhandenen Alkaloïds konnten keine grofsen Zweifel obwalten. Das zur Ausschüttelung benutzte Medium, Amylalkohol — Petroläther nahm nur ganz geringe Spuren auf — liefs kaum einen Zweifel, dafs Solanin oder dessen Spaltungsprodukt Solanidin hier vor lag. In der That trafen die sowohl dem Solanin, wie dem Solanidin zukommenden charakteristischen Reaktionen ein; namentlich prächtig fand das Gelatinieren einer heifs bereiteten Lösung jenes Rückstandes in Amylalkohol beim Erkalten statt, sowie die treffliche Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und doppelt chromsaurem Kali, durch welche nach Verlauf einiger Stunden beim ruhigen Stehen eine intensiv blaue Farbe, welche später einer grünen Platz machte, entstand.

Ein Versuch, durch Kochen mit FEHLING'scher Lösung nach vorheriger Erwärmung mittels verdünnter Mineralsäuren eine Abscheidung von Kupferoxydul zu erhalten, gelang nicht, woraus zu schliefsen war, dafs der gröfste Teil des Solanins in dem sauren Maischrückstande schon zu Solanidin gespalten worden war.

Somit war die Anwesenheit jenes giftigen Stoffes, des Solanidins, in der Kartoffelschlempe über alle Zweifel gestellt und damit auch die Ursache der Erkrankung gefunden.

Der Grund für die Anwesenheit genannten Alkaloïds kann jedenfalls nur in der Beschaffenheit des Maischgutes gesucht werden, welches, wenn es aus keimenden oder nicht völlig gereiften Kartoffeln bestand, stets Solanin enthalten wird. Selbstverständlich tritt mit der bei der Gärung und Destillation erfolgenden Substanzveränderung der Kartoffel eine Konzentration jenes Giftes ein, wodurch die Verfütterung des Maischrückstandes an das Vieh um so bedenklicher wird.

Es ist nicht denkbar, dafs Chilisalpeterdüngung die Kartoffelpflanze zur Bildung von Solanin und zur Ablagerung desselben in der Knolle in höherem Grade veranlafst. (Arch. Pharm. [3.] **23.** 241—42. Ende April. Breslau, Pharmazeutisches Institut.)

A. Kertesz, *Über den Nachweis von Säurefuchsin in Orseilleextrakt.* Vor längerer Zeit klagten Berliner Färber, dafs sie beim Färben mit Orseilleextrakt öfters Anstände hätten, und gaben der Vermutung Raum, dafs diese durch eine Beimengung von Fuchsin veranlafst würden. Versuche einzelner führten dahin, dafs Reaktionen zum Nachweise von gewöhnlichem Fuchsin mitgeteilt wurden (mit Tannin oder mit Pikrinsäure), während der Nachweis zur Auffindung von Säurefuchsin nicht gelang. Nachstehende Reaktion dürfte dagegen befriedigende Ergebnisse liefern.

Eine geringe Menge Orseilleextrakt wird mit ziemlich viel Wasser aufgekocht und filtriert, bis die Lösung ganz klar ist. Man nimmt davon ins Reagensglas, giebt Benzaldehyd zu und mischt gut. Nun fügt man Zinnsalz und Salzsäure bei, schüttelt tüchtig um und läfst einige Minuten abstehen. War kein Fuchsin S beigemengt, so wird die untere Schicht ganz rein weifs, während sie fuchsinrot wird, wenn dies der Fall war. Die Reaktion ist leicht; nur sorge man, dafs die Lösung mit Wasser stark verdünnt werde. Es läfst sich so noch 1 Tl. Fuchsin S in 1000 Tln. Orseilleextrakt nachweisen. (Pol. Journ. **256.** 281—282.)

E. Schulze, *Über die quantitative Bestimmung des Asparagins und des Glutamins.* (Journ. prakt. Chem. **31.** 233—46. Anf. Mai.)

Kleine Mitteilungen.

Neue Petroleumquellen in Rufsland. Aus Warschau wird über die Auffindung von neuen Naphtaquellen im Gouvernement Kjelce gemeldet, an die man dort die kühne Hoffnung knüpft, auf dem europäischen Markte sowohl das kaukasische, als auch das amerikanische Petroleum verdrängen zu können. Vor zwei Jahren begannen die ersten Nachforschungen. Jetzt stehen auf dem Gute Woitscha im Kreise Stopnikow, der an Galizien grenzt, bereits fünf Naphtabrunnen in Betrieb, von denen der letzte eben erst errichtet worden ist. Die vier ersten liefern augenblicklich einen Ertrag von 1000 Garnez täglich (ca. 3300 l), während der fünfte bis 400 Garnez (ca. 1300 l) gutes Petroleum giebt Demnächst soll in der Nähe dieser Brunnen eine Destillationsanstalt zur Reinigung des Naphta eingerichtet werden. Jetzt wird dasselbe noch in Zubern oder Fässern aufbewahrt. (Export 1885. Nr. 16; Chem. Ind. **8.** 125.)

Künstlicher Asbest zum Dichten, von L. C. Levoir. Zum Verstopfen von Rissen in Dampfkesseln, zum Dichten von Cylinderdeckeln und Stopfbüchsen wendet der Vf. folgendes Verfahren an. Zuerst wird eine Lage von Werg, Hanffäden und absorbierendem Papiere mit Chlorcalcium und Chlormagnesium getrocknet und darauf eine zweite Lage desselben Materiales mit Natronwasserglas angebracht. Durch Druck mischen sich beide Flüssigkeiten, und die Poren schliefsen sich. Eine auf diese Weise gedichtete Stopfbüchse war drei Jahre in Benutzung, ohne dafs die Kolbenstange irgendwie dadurch angegriffen worden wäre. In ähnlicher Weise lassen sich auch Schrauben in Gasröhren, die zur Dampfleitung benutzt werden, dichten. Zuerst wird der Schraubengang mit Oleïnsäure der Kerzenfabriken befeuchtet und darauf eine Mischung von 1 Tl. Mennige, 2 Tln. ungelöschtem Kalk und 1 Tl. entöltem Leinsamenmehl darauf gestreut. Beim Einsetzen der Schraube vermischt sich die Ölsäure mit dem Pulver. Sobald der Dampf in die Röhre tritt, schwillt das Leinsamenmehl auf, und zugleich bilden sich Oleate von Kalk und Blei von der Aufsenseite her, wodurch ein vollkommen dichter Verschlufs bewirkt wird. (Chem. N. **51.** 217. 8. Mai.)

Inhalt: Albrecht, K., Pyrogallussäure- und Phloroglucinderivate 455. — Borgmann, O., Neue Benzylverbindungen 456. — Carles, P., Titrieren d. Jodkaliums 462. — Divers, E., u. T. Shimidzu, Bestimm. der Metalle als Sulfide 462. — Divers, E., und M. Shimosé, Quant. Trennung von Tellur und Selen 460. — Erdmann, H., Umwandlung von Lactonsäuren in Lactone 450. — Gawalovski, A., Nachflufsbürette 458; Reagensflaschen 458. — Gladstone, J. H., und A. Tribe, Einw. des Kupferzinkpaares auf organ. Körper 454. — Harnack, E., und E. Dietrich, Wirk. des Rubidium- und Cäsiumchlorides auf den quergestreiften Muskel des Frosches 459. — Jacquemin, G., Bestimm. des Cyans in Gasgemengen 460. — Kassner, G., Nachw. von Amylalkohol und Solanidin 462. — Kertesz, A., Nachw. von Säurefuchsin im Orseilleextrakt 468. — Kinnicutt, L. P., und R. E. Sweetser, Bestimm. von Halogenen in aromat. Verbb. 460. — Köllicker, A., Triphenylcarbinbromür 454. — Léger, E., Phenolphtalein in der Mafsanalyse 458. — Levoir, L. C., Künstl. Asbest zum Dichten 464. — Loew, O., Bestimm. d. Schwefels in Proteïnsubst. 460; Natur der ungeformten Fermente 460. — Meunier, J., β-Benzolhexachlorid 454. — Mulder, E., Normale Cyansäure 453. — Neue Petroleumquellen in Rufsland 460. — Neuhöffer, G., Unters. von Brunnenwasser 459. — Nordmann, E., Säurenitrile 452. — Pflüger, E., Lösungen für die Mafsanalyse 459. — Pflüger, E., und K. Bohland, Bestimm. des Stickstoffes im menschl. Harn 461. — Reformatsky, S., Darst. mehratomiger Alkohole 449. — Saytzeff, A., Synthese der tertiären gesättigten Alkohole 449. — Schulze, E., Quant. Bestimm. des Asparagins und Glutamins 463. — Ulbricht, R., Kaliumtetraoxalat als Urmafs für die Mafsanalyse 459. — Van't Hoff, H. J., Spaltbare inakt. Apfels. 452.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 6 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 25. **Chemisches** 24. Juni 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Saug- und Druckapparat,

nach

A. GAWALOVSKI.

Zwei ballonförmige Flaschen sind in durch die Figuren 1, 2 und 8 versinnlichter Weise mittels gasdichter Metallfassungen derart verbunden, dafs jede hiervon beliebig einen Aspirator oder Respirator abgiebt, je nachdem man die zugleich als

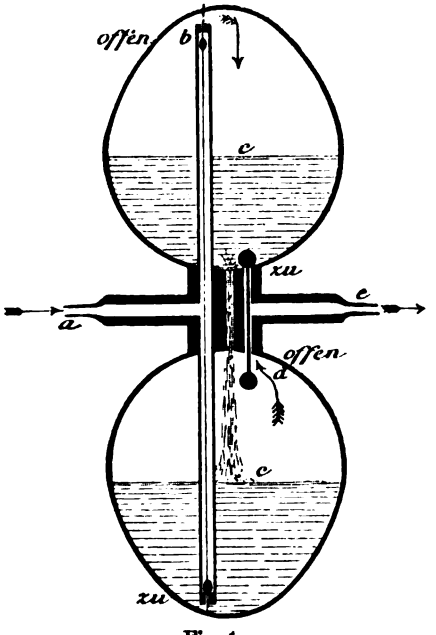


Fig. 1.

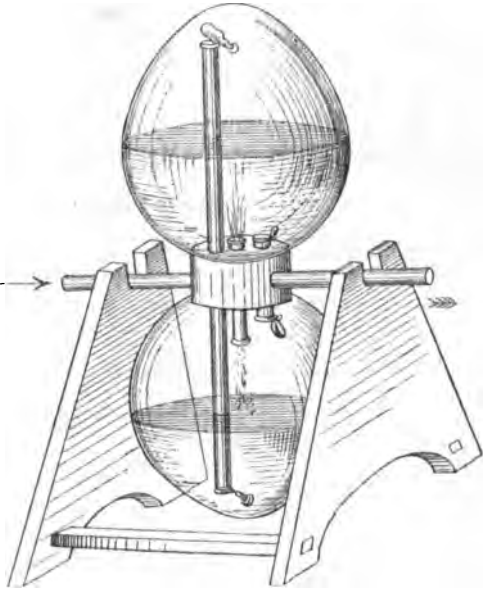


Fig. 2.

Schwenkachsen dienenden Röhren *a* oder *e* (Fig. 1) mit dem zu evakuierenden oder unter Luftkompression zu setzenden Geräte verbindet. Die Selbstregulierung dieses gleichsam eine Wasserluftpumpe repräsentierenden Saug- und Druckapparates erfolgt durch Anordnung automatisch wirkender Ventile, einesteils in der Luftsaug-

röhre *b*, anderenteils in der Wasserabflufsröhre *d* (Fig. 1.) Als Ventile empfehle ich die Anordnungen Fig. 1, 3, 4, 5 und 6 zur Auswahl.

Fig. 1 und 3 ist ein Stabventil aus Metall mit Metallkugeln, welche durch Kautschukringe (Fig. 3) gedichtet werden.

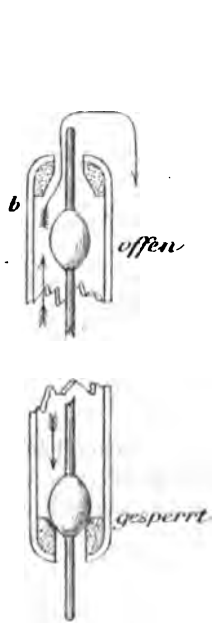


Fig. 3.

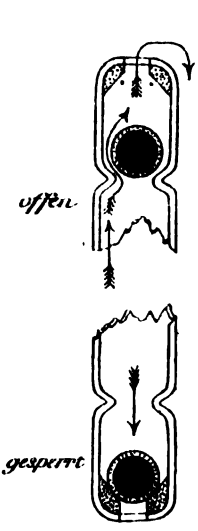


Fig. 4.

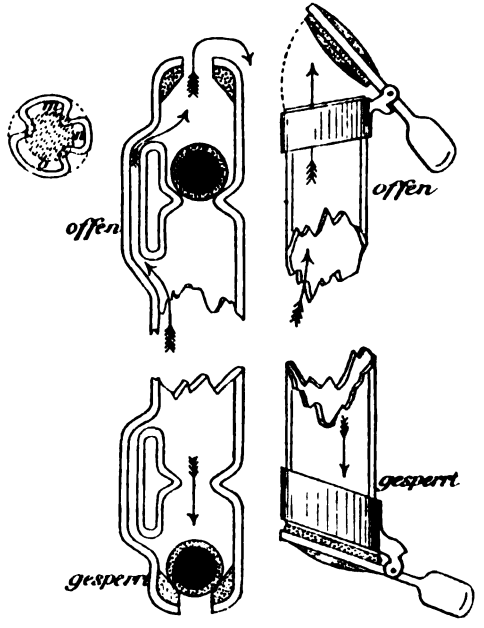


Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 4 ist ein Plungerventil, bestehend aus einer massiven oder auch mit Kautschuklösung überzogenen Metallkugel, welche überdies durch einen im Rohre an-

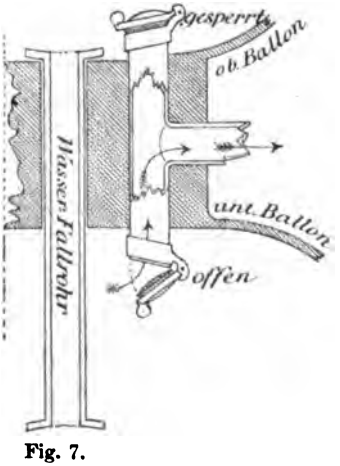


Fig. 7.

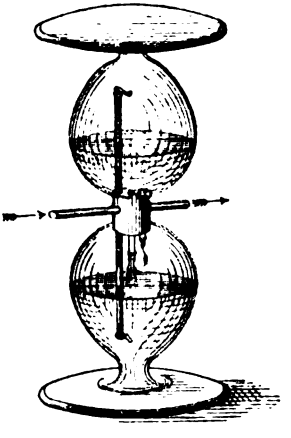


Fig. 8.

gebrachten Kautschukring gedichtet wird. Das Rohr hat eine faltige Verengung 4 (a), welche die Auflage der Kugel, aber gleichzeitige Luftkommunikation durch *m*, *n*, *o* ermöglicht.

Durch Anlöten von Luftkommunikationsröhren nach Anordnung (Fig. 5) ist

dieser Zweck gleichfalls erreicht. Die Konstruktion (Fig. 6 und 7) endlich basiert auf der Verwendung von mit Kautschuk gedichteten Klappenventilen, und zwar ist die Anordnung (Fig. 6) für die Luftsaugröhren *b*, die Anordnung (Fig. 7) dagegen für die Wasserabflufsröhren *d* bestimmt.

Der Apparat kann auch, bei Verwendung eines zweckdienlichen Klappenmateriales, als Gassammler dienen.

Die kleinere Form, wie in Fig. 8 versinnlicht, empfiehlt sich als Saug- und Druckapparat bei chemischen Analysen, wogegen die grofse Form (Fig. 2) insbesondere zur Verstärkung des Leuchtgasdruckes und als Luftpumpe vorzügliche Dienste leistet, ohne eine Wasserleitung zur Bedingnis zu machen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. Handl, *Verfahren zur Übereinanderschichtung verschieden dichter Flüssigkeiten.* Das Verfahren besteht einfach darin, nicht die leichtere Flüssigkeit auf die schwerere, sondern umgekehrt die schwerere Flüssigkeit unter die leichtere zu bringen, und letztere durch die erstere langsam nach oben zu drängen. Dies geschieht auf folgende Weise: In das Gefäfs, welches die schwerere Flüssigkeit enthält, wird ein Winkelheber getaucht, der durch einen längeren Kautschukschlauch mit einem dünnen, in eine Spitze ausgezogenen Glasrohre verbunden ist. Der Heber wird in Thätigkeit gesetzt, und wenn das dünne Glasrohr bis an die Spitze gefüllt ist, der Kautschukschlauch durch einen Quetschhahn geschlossen. Nun senkt man die Spitze des Glasrohres bis auf den Boden des Gefäfses, welches die leichtere der übereinander zu schichtenden Flüssigkeiten bereits enthält, und öffnet den Quetschhahn; ist dann nur die Druckhöhe, unter welcher das Ausfliefsen durch den Heber stattfindet, nicht zu grofs, was durch Heben oder Senken des Ausflufsgefäfses leicht reguliert werden kann, so findet die Verdrängung der leichteren Flüssigkeit nach oben mit einer Ruhe und Regelmäfsigkeit statt, welche nichts zu wünschen übrig läfst. Hat man genug von der schweren Flüssigkeit eingefüllt, so schliefst man den Quetschhahn und zieht das Glasrohr langsam zurück. (Ztschr. f. Instrumentenkunde; Ztschr. z. Förd. d. physikal. Unterr. **2.** 22. Jan.)

Poske, *Zur Übereinanderschichtung verschieden schwerer, aber mischbarer Flüssigkeiten* ist auch das folgende Verfahren, das vielleicht nicht allgemein bekannt ist, empfehlenswert. In eine dünne kreisförmige Holzscheibe wird ein kurzer Holz- (oder Metall-) stift zentrisch und senkrecht zur Fläche eingefügt; diese Scheibe läfst man auf der unteren, zuerst eingebrachten Flüssigkeit schwimmen. Gieſst man nun die zweite, leichtere Flüssigkeit langsam an dem nach oben herausragenden Stift entlang, so verbreitet sie sich in horizontaler Richtung über die untere Flüssigkeit. Die hierdurch erhaltene Grenzfläche (z. B. zwischen Kupfervitriollösung und Wasser) ist so scharf, dafs die Erscheinung der totalen Reflexion mit grofser Klarheit hervortritt. (Ztschr. z. Förder. des physik. Unterr. **2.** 70.)

J. Traube, *Über die Bestimmung der Kapillaritätskonstanten einiger wässeriger und alkoholischer Lösungen durch Beobachtungen der Steighöhen im kapillaren Rohre.* (Journ. prakt. Chem. **31.** 177—219. Anfang Mai. Bonn.)

Wilh. Ostwald, *Über die Zuverlässigkeit elektrischer Widerstandsbestimmungen mit Wechselströmen.* (Journ. prakt. Chem. **31.** 219—23. Anfang Mai.)

W. J. Russell, *Spektroskopische Beobachtungen mit gelöstem Kobaltchlorür.* (Chem. N. **51.** 259—60. 29. [21.] Mai. London, Chem. Soc.)

2. Allgemeine Chemie.

J. H. Van't Hoff, *Studien über chemische Dynamik.* (Amsterdam 1884. Im Ausz. Beibl. **9.** 202—17.)

Fr. Rüdorff, *Über die Löslichkeit von Salzgemischen.* Werden zwei Salze in grofsem Überschusse in gepulvertem Zustande mit einer bestimmten Menge Wasser unter Schütteln erwärmt und dann der Abkühlung auf fast Zimmertemperatur überlassen, so erhält man eine Lösung der beiden Salze, welche vor längerer Zeit vom Vf. zur Anstellung folgenden Versuches benutzt wurde. Nachdem die Lösung abgegossen war, wurde in einem bestimmten Teile eine gewisse Quantität des einen Salzes und in derselben Menge einer anderen Portion gleichviel von dem anderen Salze gelöst, während eine dritte Portion unverändert blieb. Die drei Lösungen wurden dann unter häufigem Umschütteln abgekühlt, nachdem noch ein Stück der festen Salze in die betreffenden Lösungen hineingeworfen worden, von den abgeschiedenen Salzen getrennt und auf ihren Salzgehalt untersucht. Es waren dabei die Salzgemische in Bezug auf ihr Verhalten in zwei Gruppen zu trennen: 1. in solche Gemische, bei welchen eine chemische Umsetzung nicht eintreten kann, also Salzgemische mit gleichem Metall oder gleicher Säure, 2. in Gemische, bei welchen eine chemische Umsetzung eintreten kann, in welchen also Salze zweier Metalle und zweier Säuren vorhanden waren.

Für die Salzgemische der ersten Art, welche allein Gegenstand der Untersuchung waren, hatten die Versuche ergeben, dafs es Gemische giebt, von welchen sich gesättigte, und zwar identische Lösungen herstellen lassen, wenn man nur einen Überschufs beider Salze anwendet, gleichgültig, in welchem Mengenverhältnis man im übrigen beide Salze dem Wasser zum Lösen darbietet. Bei anderen Salzgemischen war es in Bezug auf die Zusammensetzung der resultierenden Lösung von Einfluſs, in welchem Verhältnis man beide Salze der zu ihrer Lösung unzureichenden Wassermenge darbot; ein Überschufs des reinen Salzes verdrängte eine bestimmte Menge des anderen, so dafs man von dem Gemische dieser Salze keine gesättigte Lösung herstellen konnte.

Die Fortsetzung dieser Versuche mit einer gröfseren Anzahl von Salzgemischen hat nun zu Resultaten von allgemeinerem chemischen Interesse geführt. Zunächst untersuchte Vf. solche Salzgemische, deren Bestandteile sich zu Doppelsalzen vereinigen, wie Ammonium- und Aluminiumsulfat, Ammonium- und Cadmiumsulfat u. a. Es zeigte sich dabei eine sehr starke Verdrängung des einen Bestandteiles durch den anderen, oder richtiger eine Verdrängung des Doppelsalzes durch jeden der Bestandteile desselben; auch wenn der gesättigten Lösung des Doppelsalzes der eine oder der andere Bestandteil als festes Salzpulver zugesetzt und das Ganze tüchtig geschüttelt wurde, trat ein Verdrängen des Doppelsalzes ein. Weiter untersuchte Vf. Gemische isomorpher Salze, wie Eisenammoniak- und Aluminiumammoniakalaun, Zinksulfat und Magnesiumsulfat, Bleinitrat und Bariumnitrat u. a. Es zeigte sich auch bei diesen ein Verdrängen des einen Salzes durch das andere aus der Lösung des Gemisches. Endlich wurden Salzgemische untersucht, welche weder Doppelsalze bilden, noch isomorph sind, wie Chlorbarium und Chlornatrium, Natriumsulfat und Natriumphosphat u. a.; bei diesen zeigte sich keine Verdrängung des einen Salzes durch das andere; diese Lösungen waren stets identisch zusammengesetzt.

Aus diesen Versuchen folgt also, dafs diejenigen Salze, welche entweder unter einander Doppelsalze oder Krystalle isomorpher Mischungen bilden, also bei ihrem Ausscheiden aus einer gemeinsamen Lösung eine molekulare Attraktion auf einander ausüben, sich gegenseitig aus der Lösung verdrängen, während dies bei den Salzen, die nicht zusammen krystallisieren, nicht der Fall ist. Die Gültigkeit dieses Satzes wurde noch an einer ganzen Reihe von Salzparen erprobt, wobei sich derselbe vollkommen bestätigte mit der Mafsgabe jedoch, dafs bei diesem Kampfe um das Gelöstsein auch die Masse der einzelnen Salze seine Rolle spielt.

Zum Schlusse seiner Mitteilung erwähnt Vf. noch folgende Erscheinungen, bei denen die hier untersuchte Verdrängung eines Salzes durch ein anderes mitwirkt:

Bekanntlich wachsen gewisse Krystalle in den Lösungen isomorpher Salze weiter; ein Oktaeder von Chromalaun überzieht sich in regelmäfsiger Weise in einer gesättigten Lösung von gewöhnlichem Alaun mit einer farblosen Schicht des letzteren. Wenn man einen Krystall von Chromalaun in eine gesättigte Lösung von gewöhnlichem Alaun hängt, so dürfte sich wohl zunächst eine wenn auch noch so dünne Schicht des Krystalles auflösen, dadurch wird aber aus der den Krystall unmittelbar berührenden Schicht der Lösung des gewöhnlichen Alauns eine gewisse Menge verdrängt, also ausgeschieden. Dieser Teil setzt sich an dem festen Chromalaun ab, überzieht denselben sofort mit einer für das Lösungsmittel undurchdringlichen Schicht festen Alauns, und es setzt sich nun bei weiterer Abkühlung oder bei Verdunstung des Lösungswassers Schicht auf Schicht des gelösten Alauns ab.

Die bekannten Pseudomorphosen des Roteisenstein nach Kalkspat verdanken ihre Entstehung wohl einem ähnlichen Vorgange. Die Lösung von Eisencarbonat in Kohlensäure haltigem Wasser kommt mit dem Kalkspat in Berührung. Es löst sich etwas

Kalkcarbonat auf, dadurch wird aber aus der unmittelbar berührenden Lösung ein entsprechender Teil des isomorphen Eisencarbonats verdrängt und lagert sich an die Stelle der aufgelösten Kalkverbindung ab. Der Übergang von Eisencarbonat in Eisenoxyd wird dann als sekundärer Prozefs durch später hinzutretenden Sauerstoff der Luft bewirkt.

Die oft beobachtete Erscheinung, dafs gewisse Doppelsalze aus ihrer Lösung besser krystallisieren, wenn ein Überschufs des einen Bestandteiles vorhanden ist, findet gleichfalls ihre Erklärung in obigen Versuchen, der eine Bestandteil verdrängt das Doppelsalz, indem er dasselbe schwerer löslich macht. (Sitzber. der Berl. Akad. der Wissensch. 1885. 355.)

Wilhelm Ostwald, *Studien zur chemischen Dynamik. — 4. Abhandlung. Die Inversion des Rohrzuckers II.* (Forts. von **84.** 600.) (Journ pr. Chem. **31.** 307—317. Mitte Mai [April]).

W. Ramsay und **S. Young,** *Über Verdampfung und Dissociation.* Die Vff. geben die Resultate einer Reihe von Versuchen, die sie in der Absicht unternommen haben, um zu bestimmen, inwieweit der Übergang einer Flüssigkeit in den gasförmigen Zustand mit der Dissociation einer chemischen Verbindung zu vergleichen ist. Sie haben zu diesem Zwecke die Beziehungen zwischen Druck und Temperatur verschiedener dissociierbarer Substanzen, z. B. Ammoniumcarbonat, Chloralhydrat und Phtalsäure festgestellt. In kurzem hoffen sie, die Einzelheiten ihrer Versuche und die daraus abzuleitenden Schlufsfolgerungen mitteilen zu können. (Chem. N. **51.** 236. 15. [9.] Mai. London Phys. Soc.)

W. N. Hartley, *Untersuchungen über die Relation zwischen der Molekularstruktur der Kohlenstoffverbindungen und ihren Absorptionsspektren.* In Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen hat der Vf. verschiedene Messungen ausgeführt über die Wellenlängen der von folgenden Substanzen absorbierten Strahlen: 1. Aromatische Kohlenwasserstoffe: Benzol, die drei Xylole und Naphtalin. 2. Aromatische tertiäre Basen und deren Salze: Pyridin, Pikolin, Chinolin und deren Hydrochloride. 3. Additionsprodukte von tertiären Basen: Piperidin, Tetrahydrochinolin und deren Hydrochloride. 4. Primäre aromatische Basen oder Amidoderivate und Salze: o- und p-Toluidin und deren Hydrochloride.

Bei der Darstellung der Lösungen wurde ein Milligrammmolekül, d. h. das Molekulargewicht in Milligrammen in 20 ccm eines diaktinischen Lösungsmittels gelöst und auf ein bestimmtes Volum, in der Regel 20 ccm, gebracht. Auf diese Weise nahmen die verschiedenen Molekulargewichte der Substanzen immer gleiche Volume ein. Es wurden von den Spektren photographische Abbildungen genommen, wobei man stets eine Lösungsschicht von bestimmter Dicke verwendete.

Die Linien von Zinn, Blei und Kadmium dienten zur Vergleichung. Die Stellung der Banden wurde auf den Photographien durch einen in Hundertstelzoll geteilten Mafsstab gemessen und diese Messungen mittels zweier Kurven auf Schwingungszahlen und Wellenlängen reduziert. Soviel als möglich wurden die Absorptionskurven auf eine gleiche Skala aufgezeichnet. Diese Kurven geben die molekulare aktinische Absorption von jeder Substanz.

Aus den Resultaten leitet der Vf. folgende Schlüsse ab:

Wenn ein Atom Stickstoff durch ein Atom Kohlenstoff in einem Benzol- oder Naphtalinkern substituiert ist, so behält die Substanz ihre selektive Absorption bei.

Wenn die Kondensation des Kohlenstoffes oder Stickstoffes in dem Molekül einer Benzolverbindung oder einer tertiären Base durch Addition von einem Atom Wasserstoff zu jedem Atom Kohlenstoff und Stickstoff modifiziert wird, so wird das selektive Absorptionsvermögen zerstört.

Wenn die Kondensation des Kohlenstoffes in Chinolin durch Kombination mit 4 Atomen Wasserstoff modifiziert wird, so wird die Intensität der selektiven Absorption reduziert.

Eine Probe von reinem Chinolin aus Steinkohlenteer gab eine Kurve, welche mit derjenigen des nach SKRAUP'S Verfahren synthetisch dargestellten Chinolins identisch war. Die molekulare aktinische Absorption eines Salzes ist verschieden von der der darin enthaltenen organischen Base, wenn auch die Säure selbst keine Absorptionswirkung ausübt. Mitunter ist die Differenz sehr grofs, doch ist die von den Kurven des Salzes eingeschlossene Fläche immer kleiner, als die der Base. Die Moleküle vibrieren als Ganze oder als Einheiten, und die fundamentalen Schwingungen bewirken sekundäre Schwingungen, welche in keinem deutlichen Verhältnis zu den chemischen Konstituenten des Moleküls stehen, mögen diese Atome oder kleinere Moleküle sein. Hiernach scheint es, dafs ein Molekül ein bestimmtes und individuelles Teilchen ist, welches durch unsere chemischen Formeln nicht getreu wiedergegeben werden kann, indem diese nur gewisse chemische Reaktionen und physikalische Eigenschaften symbolysieren, dagegen das Verhältnis

zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht zum Ausdruck bringen. (Chem. N. **51**. 235. 15.[7.] Mai. London Chem. Soc.)

Franz Exner, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Gröfse der Moleküle.* (Monatsh. **6**. 249—278. Ende Mai [16.*] April. Wiener Akademie.)

W. Müller-Erzbach, *Die Dissociation wasserhaltiger Salze und daraus abgeleitete Folgerungen über die Konstitution der Salzbestandteile.* Läfst man in verschlossenen und am Boden mit konzentrierter Schwefelsäure bedeckten Flaschen von 200 bis 300 ccm Inhalt verdünnte Schwefelsäure und reines Wasser aus zwei hineingestellten, an einer Seite offenen Glasröhren von 7 mm Durchmesser und 5 bis 7 cm Länge verdunsten, so kann trotzdem die in den Flaschen befindliche Luft so trocken gehalten werden, dafs die restierende Feuchtigkeit bei mehrtägigem Verschlufs der Flaschen nur eine durchschnittliche Spannung von $^1/_2$ oder sogar $^1/_3$ mm Quecksilberhöhe behält. Wurden jedoch bei den angestellten Versuchen die Flaschen täglich oder häufiger geöffnet, so stieg die Spannung wegen des aus der äufseren Luft eindringenden Wasserdampfes auf den Durchschnitt von 2 mm und mehr, selbst wenn durch Schütteln der Schwefelsäure ein schnelleres Austrocknen versucht war. Innerhalb solcher Flaschen konnte deshalb nach der Verdampfungsgeschwindigkeit in der vom Verf. früher (Wied. Ann. **23**. 607) beschriebenen Weise die Dampfspannung der in die Glasröhren gebrachten wasserhaltigen Verbindungen bestimmt werden, und die Bestimmungen erreichten bei Anwendung einer einfachen Korrektur wegen des restierenden Wasserdampfes fast die Genauigkeit der barometrischen Methode. Die nach der letzteren von Regnault für die Dampfspannung der 19- bis 62prozentigen Schwefelsäure gemachten Angaben wichen in keinem Falle um $^1/_3$ mm von den aus der Verdampfungsgeschwindigkeit gefundenen Zahlen ab. Nur für höhere Prozente an Säure wurden die Abweichungen verhältnismäfsig beträchtlicher und jedenfalls deshalb, weil jetzt die Unterschiede in den Spannungen der untersuchten und der zum Austrocknen benutzten konzentrierten Schwefelsäure zu gering geworden waren. In ziemlich weiten Grenzen läfst sich demnach aus dem Gewichtsverluste die Dampfspannung mit ausreichender Zuverlässigkeit feststellen. Unter einander stimmen die Resultate auch bei der Dissociation fester Körper meist so vollständig überein, wie bei der Verdunstung von Flüssigkeiten, und deshalb ist die neue Methode ein geeignetes Hilfsmittel geworden, um aus der Dissociation wasserhaltiger Salze über die Konstitution derselben Aufschlüsse zu erhalten, die teilweise früheren Versuchsergebnissen entsprechen, teilweise aber auch bisher unbekannt waren. Da die Beobachtung der Salze in der Barometerröhre wiederholt und namentlich nach den eingehenden Untersuchungen von Naumann (Ber. Chem. Ges. **17**. 1573) als unzuverlässig für die Ermittelung des Dampfdruckes erkannt ist, so konnte absolute Gröfse der Dissociationsspannung bis jetzt nur nach der relativen Verdampfungsgeschwindigkeit der Salze gegen reines Wasser bestimmt werden. Selbst die Thatsache, dafs bei gleichbleibender Temperatur die Dampfspannung der Salze eine unveränderliche ist, war vorher nicht festgestellt worden, ja auf Grund der sorgfältigen und zahlreichen barometrischen Messungen wurde sogar die Möglichkeit einer solchen Feststellung stark bestritten.

Unter der ziemlich grofsen Zahl der bis jetzt untersuchten Salze zeigte sich nur in einem Falle bei einer Art von Boraxkrystallen, die aus wässeriger Lösung ausgeschieden waren, eine bemerkenswerte Ausnahme von der Gleichmäfsigkeit der Spannung. Der unter der Einwirkung von Wasserdampf gebildete Borax zeigte sie überhaupt nicht, und seine Spannung blieb ebenfalls andauernd konstant. Während der fortschreitenden Zerlegung der Salze hielt sich die Spannung nun entweder unverändert, bis alles Wasser verdunstet war, oder sie wurde von bestimmten Zusammensetzungen an sprungweise eine schwächere, die dann wieder gleichmäfsig blieb. Die Versuche führten deshalb unmittelbar und meist recht auffallend an diejenigen Grenzen, an welchen der Übergang von den zurückgebliebenen einfacheren zu den ursprünglichen weniger einfachen Molekülen stattfindet. Bei früheren Zerlegungsversuchen, die namentlich Graham (Pogg. Ann. **38**. 132) in grofser Zahl und mit vieler Sorgfalt ausgeführt hat, ist häufig erhöhte Temperatur und meist unter Abkürzung der Versuchsdauer das Vakuum zur Zersetzung mit benutzt, die schwächeren Spannungen der zurückbleibenden Salze sind nicht weiter beachtet und wahrscheinlich als verschwindend klein angesehen.

Nach den bereits publizierten Resultaten (Wied. Ann. **23**. 616) betrug für eine Temperatur von 15° mit Abrechnung des Gegendruckes beim phosphorsauren Natron $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ für die fünf letzten Wassermoleküle die Spannung 8,8 mm, für die folgenden fünf Moleküle blieb sie andauernd 5,8 mm und fiel dann beim Entweichen des letzten Wassers auf den abermals konstanten Wert von 1,6 mm. Die direkt gefundenen Zahlen für das Verhältnis der Spannung des im Salze gebundenen Wassers zu der des freien Wassers gaben ohne Korrektur die Werte 0,67—0,41 und 0,05, und diese Werte

der relativen Spannung sind schon vollständig ausreichend, um den grofsen Unterschied im Verhalten der drei Salze mit 2, 7 und 12 Molekülen Wasser deutlich zu machen. Da die relative Spannung aufserdem auf den Grad der Anziehung des gebundenen Wassers hinweist, so sollen die nachstehenden Angaben nur die unmittelbar gefundenen relativen Spannungen enthalten, und weil diese mit zunehmender Temperatur wachsen, so ist zugleich für möglichst viele Fälle eine Temperatur von 15° festgehalten worden. Für die Beurteilung der Resultate ist aufserdem zu beachten, dafs des Vf.'s Versuche fast bei allen Salzen, besonders aber bei entstehendem Zweifel wegen der Zuverlässigkeit des Ergebnisses noch einmal mit solchen Salzen wiederholt wurden, die aus wasserfreien oder wasserärmeren Verbindungen und dem Wasserdampf feucht gehaltener Luft zurückgebildet waren. Zunächst wurden an die erwähnten früheren Versuche die über schwefelsaure Salze und über Haloidsalze angeschlossen, und diese Reihenfolge ist auch in der nachstehenden Übersicht festgehalten.

Schwefelsaure Salze mit 7 Mol. Wasser. 1,499 g gewöhnlicher rhombischer schwefelsauren Magnesia $MgSO_4 + 7H_2O$ zersetzten sich in sechzehn Tagen unter einer relativen Spannung von 0,34 in das Salz mit 6 Mol. Wasser, welches bei einer Durchschnittstemperatnr von annähernd 18° in den folgenden dreizehn Tagen nur noch 0,009 von der Spannung des unverbundenen Wassers anzeigte. Die korrigierten Werte für die absoluten Spannungen betragen 4,9 und 0,4 mm, so dafs mit der Aufnahme des 7. Wassermoleküls eine mehr als zwölffache Steigerung der Dampfspannung verbunden ist. Auf dasselbe Magnesiumsulfat $MgSO_4 + 6H_2O$ war früher Hr. E. WIEDEMANN (WIED. Ann. 17. 561) aus der Volumveränderung des Salzes bei 93° geführt worden, und auch MITSCHERLICH und HAIDINGER hatten es dargestellt. Am schwefelsauren Nickeloxydul $NiSO_4 + 7H_2O$ wurde in zwei Versuchsreihen für das erste Wassermolekül die relative Spannung 0,56 beobachtet, dann fiel sie bei dem Salze der einen Darstellung auf 0,007 und bei einem anderen sogar auf 0,003 und wurde dann in noch zwei Monate fortgesetzter Beobachtung ganz unmerklich. Die Salze mit 7 und 6 Mol. Wasser geben sich demnach hier ebenfalls als wesentlich verschiedene zu erkennen. Schwefelsaures Kobaltoxydul $CoSO_4 + 7H_2O$ verhielt sich fast genau wie das Nickelsalz, die relative Spannung wurde anfangs bei den Temperaturen von 15 bis 17° zwischen 0,53 und 0,57 schwankend beobachtet, und war dann nach dem Verluste eines Wassermoleküls eine minimale. Hr. G. WIEDEMANN (POGG. Ann. Jubelb. 1874. 474) fand mit seinen barometrischen Messungen eine ähnliche Übereinstimmung zwischen beiden Salzen, aber die von ihm beobachteten absoluten Spannungen sind überall gröfser und, wie Vf. glaubt, aus Gründen, die er in der oben erwähnten Mitteilung näher erörtert hat. In den beiden anderen Sulfaten mit 7 Wasser, des Eisens und des Zinks, ist die Konstitution eine ganz andere. Der gewöhnliche monoklinische Eisenvitriol zeigte ziemlich grofse Abweichungen in seiner Dissociationsspannung, bei älteren, übrigens gut erhaltenen Krystallen wurde in zwei Fällen, in welchen die Proben verschiedenen Quellen entnommen waren, eine relative Spannung von 0,46 bis 0,48 beobachtet, nach dem Umkrystallisieren zeigten die zuerst ausgeschiedenen Krystalle dieselbe Spannung, aber die später ausgeschiedenen und ebenso drei Proben anderer gereinigter Krystalle eine geringere von 0,27 bis 0,35. Bei wieder anderen, aus schwach angesäuerter Lösung erhaltenen Krystallen wurde für 18° 0,41 bis 0,43 gefunden, aber bei dem sehr haltbaren durch Alkohol niedergeschlagenen Eisenvitriol ganz gleichmäfsig 0,36 und für eine Temperatur von 18½° 0,40. Aus Wasserdampf und $FeSO_4 + H_2O$ gebildeter Vitriol hatte ebenfalls eine konstante Spannung von 0,30 und 0,31 bei 15°, und Vf. hält deshalb die ihr naheliegende Spannung des durch Alkohol gefällten Eisenvitriols für die normale. Dieser am wenigsten veränderliche Eisenvitriol enthielt übrigens einer älteren Angabe von PERSOZ entgegen volle 7 Mol. Wasser. Alle Krystalle von der Spannung 0,36 bis 0,30 gaben genau 3 Mol. Wasser ab, und dann wurden die Gewichtsverluste im Laufe von sechs und sieben Tagen unmerklich. Man hat demnach nach der Dissociation die Salze mit 7 und mit 4 Mol. Wasser zu unterscheiden, REGNAULT hat die letztere Verbindung durch Abdampfen einer Vitriollösung bei 8° erhalten, und sie gab sich ihm also ebenfalls als die festere zu erkennen. Die erwähnten älteren Krystalle entliefsen noch ein viertes Molekül Wasser mit der schwächeren Spannung von 0,24, aber dann hörte die Zersetzung ebenfalls auf.

Zinkvitriol verlor bei wenig veränderter Spannung 0,35 für 16°, die sich in einem der ziemlich zahlreichen Versuche bis 0,43 für 19½° steigerte, 5 Mol. Wasser, dann nahm die Spannung schnell bis 0,24 und 0,18 ab, und schliefslich betrug der Gewichtsverlust bei einem Rückstande von 0,728 g in sieben Tagen nicht ½ mg, obgleich noch 1½ Mol. Wasser vorhanden waren. In einem anderen Falle blieben 1½ Mol. Wasser zurück, und in den folgenden 31 Tagen wurde dann noch nicht 1 mg Wasser verdampft. Da der Rest nicht bei der vollen Zahl der durch die Zusammensetzungsformel ausgedrückten Wassermoleküle abschlofs, so wurde eine neue Probe neben einem grofsen Überschufs an

entwässertem Ätzkali in eine zugeschmolzene Glasröhre abgesperrt und die Röhre nach acht Monaten erst geöffnet, aber auch jetzt fand sich ein Wasserrückstand von $1^1/_7$ Mol., also nahe mit dem des ersten Versuches übereinstimmend. Die von dem siebenfach gewässerten Salz hiernach als fester zu unterscheidende Verbindung mit 2 Mol. Wasser ist vorher von SCHINDLER beim Zerfallen des Zinkvitriols durch Erwärmen auf 50° beobachtet und ebenso von KÜHN durch Kochen mit absolutem Alkohol. KÜHN erhielt auch durch Erhitzen bis 100° das einfach gewässerte Salz, aber Vf. darf nicht annehmen, dasselbe ebenfalls abgeschieden zu haben, dazu waren die von ihm beobachteten Wasserreste zu groſs. Aus entwässertem Zinkvitriol und Wasserdampf gebildetes Salz hatte für die 5 letzten Mol. Wasser eine etwas gröſsere Spannung von 0,43 bis 0,44, dann eine abermals konstante von 0,33 bis 0,36, und es blieben nur $1^1/_2$ Mol. Wasser zurück. Die Salze mit 7 Mol. Wasser zerfallen also nach ihrer Dissociation in drei voneinander verschiedene Gruppen. Ob das dampfförmig durch die entwässerten Sulfate aufgenommene Wasser dem Krystallwasser ganz gleichzustellen ist, muſs erst durch Beobachtung des spezifischen Gewichtes und anderer Eigenschaften entschieden werden.

Schwefelsaure Salze mit 5 Mol. Wasser. Selbst ganz fein pulverisierter Kupfervitriol gab in den ersten Tagen an die durch Schwefelsäure ausgetrocknete Luft fast gar kein Wasser ab, erst allmählich nahm die Spannung des Wasserdampfes zu und blieb dann bei einer Durchschnittstemperatur von 17° wochenlang konstant 0,04 bis 0,05, während etwas über 2 Mol. Wasser verdunsteten. Nachher nahm die Spannung schnell bis 0,002 ab, dann wurden monatelang zwischen 0,0015 und 0,0027 liegende Werte beobachtet, und schlieſslich waren etwas über 2 Mol. Wasser rückständig, während GRAHAM (Phil. Mag. Jahrg. **6**. 419) an dem bei etwas höherer Temperatur von 19 bis 21° im Vakuum gehaltenen Kupfervitriol einen Rest von fast 2 Mol. bestimmt hat. Zehn Monate lang der Einwirkung einer gröſseren Menge von entwässertem Kali in einer zugeschmolzenen Glasröhre ausgesetzt, enthielt der Vitriol noch $^1/_3$ des ursprünglichen, also $1^2/_3$ Mol. Wasser; er hat demnach bei 15° eine dreifach verschiedene Dissociationsspannung, je nachdem er mit 5, mit 3 oder mit 2 Mol. Wasser verbunden ist. Abweichend von allen anderen bisher untersuchten Salzen erwies sich die aus entwässertem Kupfervitriol und Wasserdampf gebildete Verbindung von dem gewöhnlichen Salze so sehr verschieden, daſs sie genau $^2/_5$ ihres Wassers mit einer relativen Spannung von 0,09, also von mehr als dem doppelten Betrage der früher gefundenen verdampfen lieſs. Aus dieser Thatsache erklären sich ohne weiteres die besonders groſsen Unregelmäſsigkeiten, welche NAUMANN aus der barometrischen Messung der Dissociationsspannung von Kupfervitriol mitgeteilt hat. Schwefelsaures Manganoxydul $MnSO_4 + 5H_2O$, welches etwas verwittert war und nicht volle 5 Wassermoleküle enthielt, verlor eine geringe Menge Wasser mit einer Spannung von 0,61, die aber bald auf 0,50 herabging und nun konstant blieb, bis $1^1/_2$ Mol. Wasser rückständig waren. Später betrug sie bald nur noch 0,003, und in einem Wasserrest von $1^1/_5$ Mol. verloren 0,491 g des Rückstandes in zwei Monaten nicht 1 mg. In der zugeschmolzenen Glasröhre lieſs Ätzkali in acht Monaten bei einem ersten Versuche $1^1/_2$, bei einem zweiten bei etwas höherer Temperatur in zwei Monaten $1^1/_5$ Mol. Wasser des Mangansulfats zurück, während GRAHAM durch Erhitzen an der Luft bis 114° etwas über 1 Mol. und beim Trocknen im Vakuum bis 22° $1^1/_3$ Mol. Wasser im Rückstande gefunden hat.

Haloidsalze. Krystallisiertes Chlorcalcium $CaCl_2 + 6H_2O$ ebenso wie die aus entwässertem Salze und Wasserdampf gebildete Verbindung lieſs vier verschiedene Abstufungen in der Dampfspannung ganz bestimmt erkennen, für $CaCl_2 + 6H_2O$ 0,12, für $CaCl_2 + 4H_2O$ etwas ungleichmäſsig 0,08 und 0,09, für $CaCl_2 + 2H_2O$ von 0,013 bis 0,017 und endlich für $CaCl_2 + H_2O$ nach einer Beobachtung von drei Monaten eine minimale oder Null. Von diesen Zerlegungen ist nur die Abscheidung von 4 Wassermolekülen bekannt, welche GRAHAM in der Sommerwärme im Vakuum und MITSCHERLICH durch Erhitzen bis 200° bewirkt haben.

Das Verhalten des Chlorcalciums bei der Dissociation in gewöhnlicher Temperatur könnte demnach durch folgende Zusammensetzungsformel ausgedrückt werden:

$$\left.\begin{array}{l}\underbrace{CaCl_2 + H_2O}\\ \underbrace{+H_2O}\\ \underbrace{+2H_2O}\end{array}\right\} + 2H_2O$$

Kobaltchlorür $CoCl_2 + 6H_2O$ gab mit der Spannung 0,20 2 Mol. Wasser ab und erlitt dann in acht Tagen keinen bemerkbaren Gewichtsverlust, so daſs neben dem sechsfach gewässerten Salze die sonst noch nicht bekannte Verbindungsstufe des vierfach gewässerten als eine ganz verschiedene durch die Dissociation angezeigt wird. Manganchlorür $MnCl_2 + 4H_2O$ zerlegt sich unter der gleichmäſsigen Spannung 0,18 bis genau

an die Grenze der Verbindung $MnCl_2 + 2H_2O$, welche GRAHAM schon gefunden hat, und über welche hinaus 0,325 g des Rückstandes in 14 Tagen nicht 1 mg verloren. Aus dem Bromnatrium $NaBr + 2H_2O$ verflüchtigt sich alles Wasser ohne wesentliche Änderung der Spannung von 0,27. Dagegen giebt wieder Chlorbarium $BaCl_2 + 2H_2O$ nur die Hälfte des Wassers mit einer allmählich auf 0,035 steigenden Spannung ab, bei der zweiten Hälfte ging dieselbe nicht über 0,007 hinaus.

Neben der grofsen Verschiedenheit in der Konstitution der Salze, die sich auf diese Weise durch die genauere Beobachtung ihrer Dissociation zu erkennen giebt, erschien ein anderer Umstand von ganz besonderer Bedeutung für die Auffassung über die Anordnung der einzelnen Bestandteile innerhalb der einheitlichen Gruppen, die wir als Moleküle zu bezeichnen pflegen. Im Laufe der Dissociation zeigte sich nämlich ziemlich häufig die merkwürdige Erscheinung, dafs beim Übergang von einer wasserreicheren zu einer Verbindung von geringerem Wassergehalt und geringerer Spannung anfangs tagelang fast gar kein Wasser verdampfte und erst allmählich eine gröfsere und schliefslich konstante Gewichtsabnahme wahrgenommen werden konnte. Mehrere Salze von überhaupt schwacher Dissociationsspannung verhielten sich bei der ersten Einwirkung der trockenen Atmosphäre ganz ähnlich, und deshalb erklärt sich Vf. jenen Stillstand bei dem Übergange zu einem schwerer zersetzbaren Komplexe dadurch, dafs das zuerst abgegebene Wasser diesem Komplexe in einem gewissen Grade getrennt gegenübersteht. Anfangs reagiert das loser gebundene Wasser für sich allein auf den äufseren Feuchtigkeitsdruck in dem das Salz umgebenden Raume, ist dieses erste Wasser dann verschwunden, so lockert sich allmählich durch die innere Dampfspannung, die nun keinen Gegendruck mehr findet, in allen Molekülen die Festigkeit der rückständigen Verbindung, und so entsteht schliefslich von neuem ein gleichmäfsiger Dampfdruck. Man hat also nach dieser Auffassung innerhalb der einzelnen Moleküle von manchen Salzen getrennt wirksame Komplexe von Wasser und von wasserhaltigem Salz anzunehmen. Das bezügliche Verhalten fiel unter den vom Vf. untersuchten Verbindungen an folgenden besonders auf: am phosphorsauren Natron, Borax, an dem durch Alkohol ausgeschiedenen Eisenvitriol, am Zinkvitriol, Kupfervitriol, Chlorcalcium, Chlormagnesium und Chlorbarium. Als eine vereinzelt vorkommende Ausnahme kann man demnach die Erscheinung entschieden nicht ansehen, und es verdiente näher geprüft zu werden, ob vielleicht eine Veränderung des Volumens mit jenem Vorgange verbunden ist.

Kennt man die Dissociationsspannung eines Salzes und aufserdem die Dampfspannung seiner gesättigten wässerigen Lösung, so lassen sich leicht die Grenzen bestimmen, innerhalb deren das Salz an der Luft verwittern oder zerfliefsen kann. Beispielsweise beträgt für 15° die Dissociationsspannung des Kupfervitriols mit der Korrektur wegen des Gegendruckes 0,98 mm und die Dampfspannung einer gesättigten Lösung von Kupfervitriol 12 mm. Demnach kann bei 15° der Kupfervitriol nur verwittern, wenn der Feuchtigkeitsgehalt der Luft längere Zeit weniger als 8 Proz., und nur zerfliefsen, wenn er mehr als 95 Proz. beträgt. Krystallisiertes Chlorcalcium besitzt eine Dissociationsspannung von 2,0 mm, die gesättigte Lösung eine Spannung von ungefähr 5,5 mm, also verlangt dieses Salz bei 15° zum Verwittern einen Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre von weniger als 16 Proz. und zum Zerfliefsen von mehr als 43 Proz. Über die letztere Zahl geht aber bekanntlich der durchschnittliche Feuchtigkeitsgrad der Luft bedeutend hinaus, und es stehen daher die abgeleiteten Resultate sowohl mit der bekannten geringen Veränderlichkeit des Kupfervitriols, als auch mit der grofsen Neigung des Chlorcalciums zum Zerfliefsen in völliger Übereinstimmung. (Math. Nat. Mitt. der Berl. Akad. 1885. 201—8. Ende April [26.* März] Bremen.)

3. Anorganische Chemie.

H. Trey, *Über die Basizität der Unterschwefelsäure.* Vor sechs Jahren (**79.** 520) hat KOLBE die Vermutung ausgesprochen, dafs die Unterschwefelsäure eine einbasische Säure sei, da die von ihm veranlafsten Versuche, ein saures Salz der Unterschwefelsäure oder ein neutrales Salz mit zweierlei Basen, eine Äthersäure oder eine Aminsäure derselben darzustellen, ein negatives Resultat ergaben. Von W. OSTWALD ist nun zuerst auf einen Unterschied zwischen ein- und mehrbasischen Säuren aufmerksam gemacht worden, der darin besteht, dafs bei letzteren die lösende Kraft, welche sie auf unlösliche Verbindungen ausüben, durch Hinzufügung ihrer neutralen Salze vermindert, bei den einbasischen Säuren aber durch die Gegenwart ihrer neutralen Salze vermehrt wird. Ein gleicher Einfluſs war auch bei der Einwirkung der Säuren mit ihren Salzen auf Methylacetat zu erwarten, und es erschien daher möglich, die Frage nach der Basizität der Unterschwefelsäure auf diesem Wege einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Auf den Vorschlag von OSTWALD unternahm Vf. nun diese Untersuchung und bediente sich

bei derselben der von ihm begründeten Methode der Katalyse des Methylacetates. (Journ. pr. Chem. **28**. 449.)

Diese Versuche, auf deren Einzelheiten zu verweisen ist, zeigen für die Unterschwefelsäure ein der Chlorwasserstoffsäure analoges Verhalten, und mufs jene daher als eine einbasische Säure angesprochen werden. Dieses Resultat beweist, dafs KOLBE mit seiner Vermutung Recht hatte, um so mehr, als auch bisher keines der oben genannten Argumente für die Annahme, die Unterschwefelsäure sei zweibasisch, erbracht worden. Die Zusammensetzung der Unterschwefelsäure ist also durch die Formel HSO_3 oder nach KOLBE SO_2OH auszudrücken; der Schwefel fungiert in diesem Falle als fünfwertiges Element. (Journ. pr. Chem. **31**. 223—33. Anf. Mai.)

G. Lunge, *Über die Existenz des Salpetrigsäureanhydrids in gasförmigem Zustande.* Die Versuche von RAMSAY und CUNDALL über diesen Gegenstand sind nicht entscheidend, da deren Methoden nicht einwurfsfrei sind und das aus der Bestimmung der Dampfdichte hergenommene Argument in diesem Falle nur unsicher ist. Andererseits hat der Vf. schon vor längerer Zeit den Beweis für die Existenz von N_2O_3 als Gas geliefert, indem er zeigte, dafs ein Dampf, welcher genau diese Zusammensetzung besitzt, nur teilweise in N_2O_4 umgewandelt wird, selbst wenn man ihn mit dem zehnfachen Überschusse von Sauerstoff mischt und der Temperatur von 4—150° aussetzt. Wenn flüssiges N_2O_3 verdampft, so tritt leicht partielle Dissociation ein, doch immer nur in geringem Umfange. Diese Ansicht wird durch die Untersuchungen über den Bleikammerprozefs gestützt, welche neuerlich von LUNGE und NAEF ausgeführt worden sind. (Chem. N. **51**. 235. 15. [7.] Mai. London, Chem. Soc.)

G. Lunge, *Über die Wechselwirkung zwischen Stickoxyd und Sauerstoff unter verschiedenen Bedingungen.* Wird trocknes Stickoxyd mit überschüssigem trocknem Sauerstoffe gemischt, so verbinden sich beide nur oder fast nur zu N_2O_4. Ist dagegen Stickoxyd im Überschusse, so entstehen reichliche Mengen N_2O_3 neben N_2O_4, beide im gasförmigen Zustande. Bei Gegenwart von Wasser wird Stickoxyd durch überschüssigen Sauerstoff in HNO_3 umgewandelt. Bringt man NO und O_2 mit konzentrierter Schwefelsäure in Berührung, so entstehen weder N_2O_4 noch HNO_3, selbst bei gröfstem Überschusse von Sauerstoff, sondern die Reaktion ist folgende:

$$4H_2SO_4 + 4NO + O_2 = 4SO_2(OH)(ONO) + 2H_2O.$$

Der Vf. diskutiert dann die Bedeutung dieser Fakta für die Theorie des Bleikammerprozesses.

Er nimmt an, dafs nicht NO, sondern N_2O_3 der Überträger des Sauerstoffes ist, und dafs, solange eine hinreichende Menge SO_2 vorhanden ist, kein Stickoxyd entsteht, indem die Schwefelsäure sich in Gemäfsheit der folgenden Gleichungen bildet:

$$2SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2SO_2(OH)(NO_2)$$
$$2SO_2(OH)(NO_2) + H_2O = 2SO_2(OH)_2 + N_2O_3.$$

(Chem. N. **51**. 235—36. 15. [7.] Mai. London, Chem. Soc.)

A. Joly, *Über die Darstellung der Arsensäure und über eine Verbindung der arsenigen Säure mit der Arsensäure.* Bei der Oxydation der arsenigen Säure durch Salpetersäure hat der Vf. mitunter eine saure Flüssigkeit mit reduzierenden Eigenschaften erhalten, welche er auf die Gegenwart einer gewissen Menge in der Flüssigkeit gelöster arseniger Säure zurückführte. Diese Lösungen schieden indessen beim Konzentrieren durch Wärme kleine nadelförmige Krystalle ab von der Zusammensetzung $2AsO_5.3AsO_3.3HO$.

Käufliche Salpetersäure wirkt in der Kälte nur langsam auf arsenige Säure ein. Bringt man in einen Ballon 100 g fein gepulverte arsenige Säure und 25—30 ccm gewöhnliche Salpetersäure, so sieht man bei gewöhnlicher Temperatur kaum Spuren roter Dämpfe sich entwickeln. Erhitzt man aber gelinde, so beginnt der Angriff und bald entwickelt sich eine reichliche Menge nitroser Dämpfe, wobei die ganze Masse fest wird; eine mikroskopische Prüfung zeigt, dafs sie aus kleinen Krystallnadeln besteht, welche identisch mit den obigen sind und sich im polarisierten Lichte scharf von der überschüssigen, nicht angegriffenen arsenigen Säure unterscheiden. Erhitzt man diese Masse an freier Luft, um die überschüssige Salpetersäure zu entfernen und nimmt den Rückstand mit siedendem Wasser auf, so erhält man nach dem Abkühlen oktaedrische Krystalle von arseniger Säure, und durch eine neue Konzentration die nadelförmigen Krystalle der Verbindung $2AsO_5.2AsO_3.Aq$, welche sich aus der an Arsensäure sehr reichen Mutterlauge absetzen. Befeuchtet man die Krystalle auf einem Objektträger mit etwas Wasser, so verlieren sie sofort ihre Transparenz und gehen in die regelmäfsigen Oktaeder der arsenigen Säure über.

Diese Zersetzung zeigt, dafs die genannten Krystalle sich nicht bilden können, wenn

man verdünnte Salpetersäure anwendet, und daſs es somit wichtig ist, für die industrielle Darstellung der Arsensäure eine Salpetersäure von 1,35 spez. Gewichte zu benutzen. Dementsprechend beobachtet man auch bei dem obigen Versuche, wenn man den aus feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei mit etwas Wasser übergieſst, daſs arsenige Säure sich abscheidet und der Angriff der Salpetersäure, welcher sehr langsam geworden war, von neuem beginnt.

Die Verbindung $2AsO_5.3AsO_3.Aq$ ist nicht die einzige zwischen beiden Säuren. Läſst man beim obigen Versuche den gröſseren Teil der arsenigen Säure unoxydiert, so haben die Krystalle die Zusammensetzung $AsO_5.2AsO_3.Aq$. Sie unterscheiden sich unter dem Mikroskope leicht von den vorhergehenden, es sind rechtwinklige, weit gröſsere Blätter.

Bei Gegenwart eines groſsen Überschusses von Arsensäure endlich scheidet die sirupartige Flüssigkeit feine Nadeln, $AsO_5.AsO_3.Aq$, ab. Meistens aber sind diese drei Arten von Krystallen miteinander gemengt und schwer voneinander zu trennen. Durch die mikroskopische Prüfung kann man feststellen, ob die Substanz rein war.

Alle diese Verbindungen werden durch Wasser zersetzt; bei Gegenwart eines groſsen Überschusses von Wasser lösen sie sich vollständig auf. Verdampft man die Lösung langsam, so scheidet sich zuerst arsenige Säure ab; dann folgen Krystalle der einen oder anderen Verbindung, und endlich bleibt eine Mutterlauge, welche reich an Arsensäure ist.

Bei Gegenwart verdünnter alkalischer Lösungen scheint hingegen die Zersetzung des Produktes $2AsO_5.3AsO_3.Aq$ vollständig zu sein. Setzt man zu einer Lösung, welche ein bekanntes Gewicht der letzteren Substanz enthält, eine titrierte Natronlösung und fügt einige Tropfen Orange Nr. 3 hinzu, so findet man, daſs die Neutralität durch 2 Äq. Base erreicht wird, d. h. daſs die Substanz sich verhält, als wenn die Arsensäure frei wäre. Durch Konzentration scheidet sich arsenige Säure ab und die Flüssigkeit enthält Mononatriumarseniat, welches krystallisiert. Es scheinen sich demnach unter den Bedingungen, welche der Vf. anwendete, keine salzartigen Verbindungen, die der Säure $2AsO_5.3AsO_3.3HO$ entsprechen, zu bilden. (C. r. **100**. 1221—24. [11.*] Mai.)

Clemens Winkler, *Untersuchungen über den Übergang der arsenigen Säure aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand.* Der bekannte Übergang der glasigen arsenigen Säure in eine undurchsichtige, opake krystallinische Masse wird meist für einen rein physikalischen Akt, d. h. für eine freiwillige molekulare Umlagerung betrachtet, die sich, ähnlich wie der Übergang des prismatischen in den oktaedrischen Schwefel, ohne äuſseren Anlaſs, insbesondere ohne Vermittelung einer anderen Substanz, vollzieht.

Der Vf. hat zu Erörterung dieses Vorganges verschiedene Versuche angestellt und ist zu dem Resultate gekommen, daſs diese Umwandlung der glasigen in die porzellanartige Säure einzig und allein durch den Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre bewirkt wird, und daſs schon geringe Mengen Wasserdampf ausreichen, um dieselbe wenigstens oberflächlich herbeizuführen.

Die Trocknung der Luft durch Schwefelsäure und Chlorcalcium reicht nicht aus, die Trübung gänzlich zu verhindern, unbedingten Schutz gewährt nur der hermetische Abschluſs durch Einschmelzen. Ferner ergab sich als ein bemerkenswertes Faktum, daſs das Arsenglas mit seinem Übergange in den emailähnlichen Zustand eine Gewichtszunahme erleidet, welche augenscheinlich im Verhältnisse zum Grade der eingetretenen Trübung steht. Auch eine Änderung des spez. Gewichtes tritt, wie bereits bekannt ist, dabei ein. Der Vf. fand für die glasige Säure 3,6815 und für die emailartige 3,6461.

Der letzte Teil der Arbeit handelt von den Löslichkeitsverhältnissen der beiden Modifikationen der Säure. (Journ. pr. Chem. **31**. 247—61. Anf. Mai.)

V. H. Veley, *Über einige Schwefelverbindungen des Calciums.* Um *Calciumsulfid* auf trocknem Wege zu bereiten, wird Kalk in einer kohlensäurefreien Atmosphäre gelöscht und in einem geeigneten Apparate in einem Strome von Schwefelwasserstoff auf 80° erhitzt, wobei das Hydratwasser entweicht. Indem der Vf. die Reaktion quantitativ verfolgte, stellte er fest, daſs sie nach der Gleichung:

$$Ca(OH)_2 + H_2S = CaS + 2H_2O$$

verläuft. Wasserfreies Calciumoxyd wirkt auf trocknen Schwefelwasserstoff nicht ein. Das wasserfreie Calciumsulfid ist in frisch bereitetem Zustande ein weiſses Pulver, wird aber bald gelb durch Bildung von Oxydationsprodukten.

Um *Calciumhydrosulfid* auf nassem Wege darzustellen, wurden bekannte Gewichte von Calciumoxyd und gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser mit einem Strome von Schwefelwasserstoff behandelt, bis das Calciumoxyd vollständig gelöst war. Das hierbei durch das Gas mit fortgerissene Wasser wurde in einer Trockenröhre gesammelt. In dieser Weise wurde festgestellt, daſs die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft:

$$CaO + 2H_2S = Ca(SH)_2 + H_2O.$$

Calciumsulfocarbonat wurde dargestellt, indem man Schwefelwasserstoff, der mit Dämpfen von Schwefelkohlenstoff gesättigt war, in Wasser leitete, welches Calciumsulfid suspendiert enthielt. Man erhielt eine rote Lösung, deren Eigenschaften mit den von BERZELIUS angegebenen übereinstimmten. Durch Eindampfen hinterblieb eine krystallinische Masse, deren Zusammensetzung annähernd der Formel $Ca(OH)_2CaCS_3.7H_2O$ entsprach. Trocknes Calciumsulfid absorbiert Schwefelwasserstoff nicht, und es ist wesentlich, relativ grofse Mengen Wasser zuzusetzen, um die Reaktion zu bewirken. Wird durch eine Lösung von Calciumhydrosulfid ein Strom von Wasserstoff, welcher mit Schwefelkohlenstoffdämpfen gesättigt ist, geleitet, so entweicht zuerst Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Calciumhydroxyhydrosulfid, HS.Ca.OH; die Absorption des Schwefelkohlenstoffes beginnt erst, wenn die Fällung der letztgenannten Verbindung vollständig ist. Wahrscheinlich ist das Calciumhydroxyhydrosulfid diejenige Substanz, welche den Schwefelkohlenstoff bei der Reinigung des Leuchtgases absorbiert. (Chem. N. **51**. 259. 29. [21.] Mai. London, Chem. Soc.)

R. Engel, *Über die Grenze der Verbindung der Dicarbonate von Magnesium und Kalium.* Der Vf. hat früher gezeigt, dafs das Kaliumdicarbonat die Kohlensäure aus einer Lösung von Magnesiumdicarbonat deplaziert unter Bildung eines Doppelsesquicarbonates von Magnesium und Kalium, $CO_3Mg.CO_3HK + 4H_2O$; dieses Salz bildet sich unter verhältnismäfsig starker Wärmeentwicklung durch direkte Einwirkung des gelösten Kaliumdicarbonates auf Magnesiumcarbonat.

Der Vf. hat die Gleichgewichtsbedingungen bestimmt, welche bei der Einwirkung des einen Dicarbonates auf das andere eintreten.

1. Wenn man den Druck der Kohlensäure variiert, welche das Magnesiumcarbonat als Dicarbonat in Lösung erhält.

2. Wenn man bei gleichbleibendem Kohlensäuredrucke die relativen Mengen der aufeinander einwirkenden Carbonate abändert.

Die Beschreibung eines Versuches läfst den Gang der Erscheinungen erkennen.

Man bringt in eine Bombe 6 l einer Lösung von Magnesiumdicarbonat, von welcher 10 ccm zu ihrer Neutralisation 9,7 ccm Normalschwefelsäure brauchen, und 500 g festes Kaliumdicarbonat. Kohlensäure entwickelt sich in reichlichen Mengen; wenn die Entwicklung aufgehört hat, leitet man durch die Bombe einen Strom Kohlensäure. Die Flüssigkeit wird fortwährend in Bewegung erhalten. Durch einen Wasserstrom erhält man die Temperatur konstant.

Indem man von Zeit zu Zeit Proben untersucht, konstatiert man die Bildung eines gut krystallisierten Niederschlages des Kaliummagnesiumsesquicarbonates, welcher sich fortwährend vermehrt, während der alkalimetrische Titer der filtrierten Flüssigkeit abnimmt. Bei einem Versuche wurden folgende Resultate erhalten:

Stunden	Temperatur	Titer
9,15	14°	14
9,30	14,5	12,4
9,50	14,75	9
10,30	15	7,1
11,00	15	6,65
11,45	15	6,55
12,45	15	6,425(?)
1,45	15	6,45
2,45	15	6,45
3,45	15	6,45

Die letzte, mit „Titer" überschriebene Rubrik giebt die Anzahl Kubikzentimeter Normalschwefelsäure an, welche für 10 ccm Flüssigkeit verbraucht wurden. Die Grenze der Reaktion unter den genannten Bedingungen ist also erreicht, wenn die Summe der Dicarbonate in dem Gemenge so grofs ist, dafs 6,45 ccm Schwefelsäure zur Neutralisation von 10 ccm der filtrierten Flüssigkeit nötig sind. Es genügt demnach, in der filtrierten Flüssigkeit die Magnesia als Magnesiumpyrophosphat zu bestimmen, um das Verhältnis der beiden gelösten Dicarbonate zu erhalten.

Man nimmt dann die Operation wieder auf, indem man nach und nach 100 g Kaliumdicarbonat oder krystallisiertes Magnesiumcarbonat zusetzt, wenn man den Einfluſs des Überschusses eines der beiden Reagenzien bestimmen will, oder aber, indem man den Druck der Kohlensäure auf 2, 3, 4, 5 Atmosphären bringt, wenn man den Einfluſs dieses Druckes feststellen will. Nach beiden Richtungen hin wurden Versuche gemacht. Die Resultate von mehr als hundert derartiger Versuche sind die folgenden:

1. Die Zersetzung des gebildeten, in Wasser suspendierten Doppelsalzes nimmt bei einer gegebenen Temperatur mit dem Drucke der Kohlensäure zu.

2. Diese Zunahme ist bei 16° folgende:

1 Atm.	2 Atm.	4 Atm.	6 Atm.
6,25	7,1	7,95	8,3.

In diesem Falle beträgt das Verhältnis der beiden Dicarbonate 1 Mol. Magnesiumcarbonat, $MgCO_3$, als Dicarbonat zu 1 Mol. Kaliumdicarbonat.

3. Wenn man umgekehrt 1 Mol. Magnesiumcarbonat in kohlensaurer Lösung mit 1 Mol. Kaliumdicarbonat behandelt, so dafs die Summe der gelösten Carbonate mehr als 6,25 ccm titrierte Schwefelsäure zur Neutralisation verlangt, so entwickelt sich Kohlensäure; das Doppelsalz bildet sich bis zu dieser Grenze von 6,25.

4. Wenn man beim vorhergehenden Versuche die Kohlensäure zu entweichen verhindert, so steigt der Druck bis 2, 3, 4 Atm. etc., je nach dem Reichtume der ursprünglichen Lösung. Wenn das Gleichgewicht erreicht ist, so ist der alkalimetrische Titer der Flüssigkeit derselbe, wie derjenige, welchen man erhält, wenn man das Doppelsalz in Wasser bei derselben Temperatur und bei Gegenwart von Kohlensäure bei demselben Drucke zersetzt.

5. Ändert man das Verhältnis der beiden Carbonate, so erhält man die in der unten gegebenen Tabelle verzeichneten Resultate. Die zweite Rubrik enthält die Menge titrierter Schwefelsäure, welche zur Neutralisation von 10 ccm filtrierter Flüssigkeit nötig ist. Die Zahlen geben also die Zahl der in der Lösung enthaltenen Moleküle Kaliumdicarbonat an. Die dritte Rubrik enthält die Menge derselben Schwefelsäure, welche nötig ist, um das als Dicarbonat in Lösung befindliche Magnesiumcarbonat zu neutralisieren. Diese Zahlen sind aus den Magnesiabestimmungen abgeleitet. Die vierte Rubrik endlich enthält die Menge der zur Neutralisation des Magnesiumdicarbonates nötigen Kubikzentimeter Schwefelsäure, berechnet nach der unten angegebenen Formel:

		$MgCO_3$	
	$KHCO_3$	gefunden	berechnet
I.	II.	III.	IV.
1	1,53	5,12	5,13
2	2,11	4,26	4,20
3	2,775	3,25	3,33
4	3,6	2,4	2,5
5	4,63	1,77	1,75
6	5,85	1,2	1,15
7	6,35	1,00	0,97

Die Erscheinung wird durch die Formel:

$$y = \sqrt{2^{\alpha - x}}$$

ausgedrückt, in welcher x die Schwefelsäure angiebt, welche nötig ist, um das Kaliumdicarbonat zu neutralisieren; y die zur Neutralisation von CO_3Mg nötige Schwefelsäure; α eine Konstante.

Der Vf. hat α aus den Daten der Versuche 1 bis 7 bestimmt und gefunden $\alpha = 6{,}25$. Aus der Tabelle erkennt man die Übereinstimmung der gefundenen Zahlen und der nach der Formel berechneten. Man sieht:

1. Dafs die Konstante $\alpha = 6{,}25$ genau der Zersetzungskoeffizient des Doppelsalzes bei 16° ist; bei 17° wurde 6,3 gefunden; 2. wenn man $x = 6{,}25$ macht, so wird $y = 1$; 3. die Summe der Carbonate, welche in Lösung bleiben, erreicht ein Minimum von 6, wenn zur Neutralisation von $MgCO_3$ so viel Schwefelsäure nötig ist, als zur Neutralisation von CO_3HK; 4. wenn x kontinuierlich wächst, so wird $y =$ Null. (C. r. **100**. 1224—27. [11.*] Mai.)

P. Hautefeuille und **A. Perrey**, *Über die Oxychloride des Aluminiums.* Debray hat 1866 die Oxychloride des Wolframs dargestellt, indem er Wolframsäure in Wolframchlorid erhitzte; H. Sainte-Claire Deville und Troost haben nach derselben Methode Niobiumoxychlorid dargestellt.

Das wasserfreie Aluminiumoxyd verbindet sich nicht direkt mit Chloraluminium, jedenfalls weil es zu seiner Darstellung eine höhere Temperatur verlangt und dadurch in denjenigen Zustand übergeht, welcher eine Kategorie von Oxyden charakterisiert, die

durch Einwirkung der Wärme einen Teil ihrer chemischen Energie verlieren. Die direkte Vereinigung der freien Elemente der Thonerde mit dem Aluminiumchlorid ist im Gegenteil leicht zu bewirken und macht die Darstellung einer Reihe von Oxychloriden des Aluminiums möglich.

Eine Stange Aluminium wird, wenn sie in einem Strome reinem Sauerstoff unter beginnender Rotglut erhitzt ist, glühend, sobald man mit dem Sauerstoff Aluminiumchloriddämpfe hinzutreten läfst. Hört man dann auf, das Metall zu erhitzen, so geht die Verbrennung von selbst weiter, und man kann die Aktivität derselben regulieren, indem man die Dämpfe der Chloride und des Sauerstoffes in geeigneten Verhältnissen zuströmen läfst. Hierbei spaltet sich die Stange des Metalles von der Oberfläche zum Zentrum in Blätter, welche sich regelmäfsig anordnen, wie die Blätter eines Buches, sich zu einer voluminösen Säule anhäufen, und dann unter einem schwachen Stofse in durchsichtige, farblose oder auch opake, durch beigemengtes Silicium unregelmäfsig graugefärbte Teilchen zerfallen. Sobald alles Aluminium in dieser Weise verbrannt ist, brennt das Silicium seinerseits. Das Verbrennungsprodukt des Aluminiums besteht in der Regel aus einem Gemenge verschiedener Oxychloride, die während der einzelnen Phasen verschiedener Aktivität der mehr oder weniger gut geregelten Verbrennung entstanden sind. Diese Oxychloride sind um so reicher an Sauerstoff, bei je höherer Temperatur sie sich bilden. Die von den Vff. analysierten Produkte enthielten auf 1 Äq. Chlor 2,6, 3,5, 4,1, 4,5, 5, 7, 7,5 Äq. Sauerstoff, woraus man auf die Existenz einer Reihe Oxychloride schliefsen kann, welche auf 1 Äq. Chloraluminium 2 bis 8 Äq. Aluminiumoxyd enthalten. Die vollständige und leichte Löslichkeit der an Chlor ärmsten Produkte in sehr verdünnten Säuren und Alkalien gestattet nicht anzunehmen, dafs sie freie Thonerde enthalten.

Bei der wechselseitigen Einwirkung des Aluminiumchlorides, Sauerstoffes und Aluminiums wird das Chlorid weder durch den Sauerstoff, noch durch das Aluminium in wahrnehmbarer Weise zersetzt, denn das verbrannte Metall und der bei der Verbrennung fixierte Sauerstoff stehen genau in dem Verhältnis von 2 Äq. zu 3 Äq., gerade, als wenn die Wirkung des Chlorids nur darin bestände, die Verbindung des Sauerstoffes mit dem Metall zu veranlassen.

Auch durch die Verbrennung von Aluminium in einem Gemenge von Chlor und Sauerstoff ist es gelungen, Oxychloride darzustellen, allein das chlorreichste derselben enthielt für 1 Äq. Chlor immer noch 5 Äq. Sauerstoff.

Alle Aluminiumoxychloride, welche Zusammensetzung sie immer auch haben mögen, sind weifs oder höchstens durch Beimengung einer kleinen Menge Silicium oder Aluminium grau. Ihre Struktur ist krystallinisch, und sie wirken auf das polarisierte Licht mit einer Intensität, welche um so gröfser wird, je reicher sie an Sauerstoff sind. Bei einer Temperatur, die unterhalb ihrer Bildungstemperatur liegt, entlassen sie langsam einen Teil ihres Chlor; bei lebhafter Rotglühhitze verlieren sie es ganz. Eine Prüfung der unvollständig zersetzten Fragmente im polarisierten Lichte zeigt, dafs ihre Zersetzung von der Oberfläche nach dem Zentrum erfolgt. Die Oxychloride werden durch Wasser gespalten und durch verdünnte Säuren und Alkalien gelöst, und zwar mit um so gröfserer Leichtigkeit, je reicher sie an Chlor sind. (C. r. **100**. 1219—20. [11.*] Mai.)

C. Friedel und **L. Roux**, *Einwirkung von Aluminium auf Chloraluminium.* Die vorstehende Arbeit von HAUTEFEUILLE und PERREY veranlafst die Vff. zur Mitteilung folgender Thatsachen, die ihnen eine bis jetzt unvollendete Arbeit ergeben hat. Sie liefsen zuerst Dämpfe von Chloraluminium auf metallisches Aluminium in einer Glasröhre einwirken, durch welche ein Strom reiner und trockner Wasserstoff geleitet wurde. Wenn das Aluminium bis zum Schmelzen oder auch auf eine niedrigere Temperatur erhitzt wurde, so trat eine Reaktion ein; an den Wänden kondensierten sich Krystalle von farblosem und durchsichtigem Chloraluminium, und näher zum Metall setzte sich eine bräunlichgraue Masse ab, welche Aluminium, Silicium und Chlor enthielt. Dieses Produkt wurde gegen das Ende des Versuchs im Wasserstoffstrome erhitzt, um das etwa beigemengte Aluminiumchlorid soviel als möglich zu beseitigen. Es ist schwer zu sagen, ob dies vollständig gelungen ist; trotzdem zeigt schon der Transport des Aluminiums allein an, dafs, wie auch bereits aus den Versuchen von TROOST und HAUTEFEUILLE hervorgeht, ein Aluminiumsubchlorid entstanden ist.

Nachdem konstatiert war, dafs die Reaktion bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur eintritt, wurde das zuvor in einem Wasserstoffstrome destillierte Aluminiumchlorid mit Blattaluminium und Kohlensäure eingeschlossen und diese in Dämpfen von siedendem Benzophenon, Quecksilber oder Schwefel erhitzt.

In Benzophenondämpfen (gegen 300°) wird das Aluminium kaum angegriffen, doch war das Chlorid, welches anfänglich durch Beimengung einer kleinen Menge Eisenchlorid gelb erschien, farblos geworden. In Quecksilberdampf ist der Angriff ein wenig stärker, aber immer noch ziemlich schwach; es findet kein Aluminiumtransport statt, im Gegen-

teil erhält man Chloraluminiumkrystalle von grofser Schönheit und Klarheit. Der oberste Teil der senkrecht gestellten Röhre war, weil der Ofen oben während der Erhitzung des Apparates offen stand, etwas kühler, und hier kondensierten sich farblose Krystalle von Chloraluminium.

Einige waren mehrere Zentimeter lang, an der Basis abgeplattet und parallel zu derselben gestreift. Diese Krystalle konnten durch die Röhre hindurch optisch beobachtet werden, wobei man erkannte, dafs sie nicht streng einaxig und wahrscheinlich pseudohexagonal waren, es war also nicht möglich, ihre Winkel zu messen, denn an feuchter Luft wurden die Flächen bald trübe. Sie sind weicher wie Gips, dem sie übrigens an Glanz und Durchsichtigkeit sehr ähneln.

Die Einwirkung des Aluminiums auf Aluminiumchlorid bei der Siedetemperatur des Quecksilbers gestattet, das letztere in grofser Reinheit zu erhalten.

Wurde die Masse in Schwefeldampf erhitzt, so zeigte sich das Aluminiumchlorid stark angegriffen. Es bedeckte sich mit einer braunen Substanz, und die Wände der Glasröhre überzogen sich mit einer grauen Masse von fast metallischem Aussehen. Als man nach dem Öffnen der Röhre an beiden Enden einen Wasserstoffstrom hindurchleitete und jene erhitzte, um das Chloraluminium zu verflüchtigen, blieb ein bräunlichgraues Pulver zurück, welches das Wasser unter Wasserstoffentwicklung mit grofser Heftigkeit zersetzte und Aluminium, Silicium und Chlor enthielt. Die Vff. halten dieses Pulver für ein Aluminiumsubchlorid, gemengt mit etwas amorphem Silicium; denn durch Einwirkung von Salzsäure löst sich das Aluminium, und das Silicium bleibt als braunes Pulver zurück.

Bis jetzt ist es den Vff.n noch nicht gelungen, eine vollständige Reaktion zu erhalten; immer bleibt metallisches Aluminium zurück, welches mit dem genannten Produkte und mit Chloraluminium bedeckt ist. Ebensowenig konnten sie die Gegenwart von Silicium vermeiden, indes hoffen sie, dafs dies bei anderen kürzlich begonnenen Versuchen möglich sein wird.

Eine analoge Substanz als diejenige, welche durch die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Aluminium entsteht, erhielten die Vff., indem sie in einer Röhre Aluminium und eine mit Brom gefüllte Glaskugel einschlossen, und zwar im Verhältnis von $Al:Br_2$. Nach dem Zerbrechen der Kugel trat sofort eine sehr lebhafte Reaktion unter Erglühen des Metalls ein, wobei die Röhre nicht zersprengt wurde. Nach dem Abkühlen wurde die Röhre zwei Tage lang in Schwefeldampf erhitzt, aber auch dann war die Reaktion nicht vollständig, und der Inhalt der Röhre bestand aus Aluminiumbromid Al_2Br_6, metallischem Aluminium und einem graubraunen Überzug, ähnlich dem obigen.

Schliefslich bemerken die Vff., dafs das dampfförmige Siliciumchlorid im Wasserstoffstrome in der Dunkelrotglut auf das Aluminium reagiert, wobei Aluminiumchlorid und Silicium entstehen, was nach den Bildungswärmen der beiden Chloride vorauszusehen war.

Diese Reaktion besitzt insofern ein Interesse, weil sie zeigt, dafs das Silicium, wenn es mit dem Aluminium legiert ist, unverbunden bleibt, sobald Chloraluminium darauf einwirkt; allerdings ist damit nicht gesagt, dafs sich in einem gewissen Momente nicht eine kleine Menge Chlorsilicium bildet, indem sich etwas Silicium an der Wand des Glasrohres vorfindet. (C. r. **100**. 1191—93. [11.*] Mai.)

P. Hautefeuille und **A. Perrey**, *Scheinbare Verflüchtigung des Siliciums bei 440°.* Als Troost und Hautefeuille Dämpfe von Chloraluminium auf Aluminium bei 1300° in einer Porzellanröhre einwirken liefsen, beobachteten sie die Kondensation von Aluminiumkügelchen in dem unteren Teile der Röhre; sie schrieben diese Erscheinung der Bildung und Wiederzersetzung eines Aluminiumsubchlorids zu.

Die Vff. erhitzten Aluminium in Chloraluminiumdämpfen nur auf 440° in einer Glasröhre und beobachteten dabei den Transport einer amorphen Substanz, welche, je nach den Versuchsbedingungen, entweder ein mattes Pulver oder einen Metallspiegel bildete. Diese Substanz besteht aus Silicium, welches im käuflichen Aluminium enthalten war, und aufserdem einer ziemlichen Menge Eisen und einigen Prozenten Aluminium. Bei Gegenwart von Chloraluminium wird also das Silicium, welches im Aluminium enthalten und bei 1300° nicht flüchtig ist, bei 440° verflüchtigt. Es konzentriert sich in dem Aluminium, sobald dasselbe über seinen Schmelzpunkt erhitzt ist. (C. r. **100**. 1220—21. [11.*] Mai.)

4. Organische Chemie.

Eugen Lellmann und **Emil Würthner**, *Vergleichende Untersuchungen über das chemische Verhalten aromatischer und fetter Diamine.* 1. Verhalten der Diadditionsprodukte aromatischer Diamine mit Senfölen: Diphenylorthophenylendithioharnstoff, $(C_6H_5NHCSNH)_2C_6H_4$; Diallylorthophenylendithioharnstoff, $(C_3H_5NHCSNH)_2C_6H_4$; Diphenylmetaphenylendithioharnstoff, $(C_6H_5NHCSNH)_2C_6H_4$; Diallylorthoparatoluylendithio-

harnstoff, $(C_6H_5NHCSNH)_2C_6H_3CH_3$; Diphenylparatoluylendithioharnstoff, $(C_6H_5NHCSNH)_2C_6H_3CH_3$; Diallylparatoluylendithioharnstoff, $(C_3H_5NHCSNH)_2C_6H_3CH_3$.

II. Monoadditionsprodukte der Phenylendiamine mit Phenylsenföl: Ortho-, Meta- und Paraamidodiphenyldithioharnstoff, $CS\langle^{NH.C_6H_4NH_2}_{NH.C_6H_5}$.

III. Monoadditionsprodukte der Phenylendiamine mit Phenylcyanat: Ortho-, Meta- und Paraamidodiphenylharnstoff, $CO\langle^{NHC_6H_4NH_2}_{NHC_6H_5}$.

IV. Über die Darstellung der Diamine des Äthylens, Trimethylens und Tetramethylens, sowie über das Verhalten einiger Abkömmlinge derselben. Äthylendiamin, $C_2H_4(NH_2)_2$, Trimethylendiamin, $C_3H_6(NH_2)_2$. Versuche zur Darstellung des Tetramethylendiamins. Verhalten der Rhodanate des Äthylendiamins und des Trimethylendiamins. Trimethylenthioharnstoff, $C_3H_6\langle^{NH}_{NH}\rangle CS$. Additionsprodukte des Di- und Trimethylendiamins mit Senfölen: Diallyläthylendithioharnstoff, $C_2H_4(NHCSNHC_3H_5)_2$, Diphenyläthylendithioharnstoff, $C_2H_4(NHCSNHC_6H_5)_2$; Diphenyltrimethylendithioharnstoff, $C_3H_6(NHCSNHC_6H_5)_2$.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in folgende Sätze zusammengefafst:

1. Die Rhodanate der Orthodiamine zerfallen beim Erhitzen:

$$C_x H_y <^{NH_2.CSNH}_{NH_2.CSNH} = C_x H_y <^{NH}_{NH}> CS + CS(NH_2)_2,$$

während beim Meta- und Paraderivat Umlagerung eintritt:

$$C_x H_y <^{NH_2.CSNH}_{NH_2.CSNH} = C_x H_y <^{NHCSNH_2}_{NHCSNH_2}.$$

2. Die Diadditionsprodukte von Allylensenföl und Orthodiamin verhalten sich beim Erhitzen folgendermafsen:

$$C_x H_y <^{NHCSNHC_3H_5}_{NHCSNHC_3H_5} = C_x H_y <^{NH}_{NH}> CS + CS(NHC_3H_5)_2;$$

die isomeren Paraverbindungen unterliegen einer anderen komplizierten Zersetzung, während die Metaderivate unverändert schmelzen.

3. Die Additionsprodukte von einem Molekül Phenylsenföl mit einem Molekül Ortho- oder Paradiamin spalten beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, Anilin ab:

$$C_x H_y <^{NHCS|NHC_6H_5}_{NH|H} = C_x H_y <^{NH}_{NH}> CS + C_6H_5NH_2,$$

während die isomeren Metaderivate schmelzen, ohne eine solche Zersetzung zu erleiden; es liegt hier also ein Beispiel von Kondensation in der Parareihe vor.

4. Die Additionsprodukte von einem Molekül Phenylcyanat an ein Molekül Diamin zeigen in den drei isomeren Formen dasselbe Verhalten, indem beim Erhitzen Abspaltung von Anilin erfolgt:

$$C_x H_y <^{NHCO|NHC_6H_5}_{NH|N} = C_x H_y <^{NH}_{NH}> CO + C_6H_5NH_2.$$

5. Die Cyanate der isomeren Diamine lagern sich in allen Fällen zu den entsprechenden Harnstoffen um:

$$C_x H_y <^{NH_2.CONH}_{NH_2.CONH} = C_x H_y <^{NHCONH_2}_{NHCONH_2}.$$

Somit ergiebt sich, dafs nur bei den Derivaten des Thiocarbamids die Isomeren verschiedenes Verhalten zeigen, während die Ortho-, Meta- und Paraabkömmlinge des Harnstoffes sich unter einander gleich verhalten.

6. Auf die bei den Diaminen der Fettreihe erhaltenen Resultate mufs verwiesen werden.

Inwieweit sich aus diesen und anderen Beobachtungen allgemeine Methoden zu Konstitutionsbestimmungen ableiten lassen, soll in einer der nachstehenden Abhandlungen besprochen werden. (Lieb. Ann. **228**. 199—239. April.)

Eugen Lellmann und **Emil Würthner**, *Über ein neues Nitrotoluidin*, $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(NO_2)^3$. Dieses entsteht in nicht unerheblicher Menge beim Nitrieren von Orthoacettoluid. Man löste letzteres in der dreifachen Menge Eisessig und setzte das Vierfache der berechneten Menge rauchender Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Gewichte Eisessig vermischt war, langsam zu. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur

war noch keine Nitrierung eingetreten. Weiterer Zusatz einer gleichen Menge unverdünnter Salpetersäure vermochte ebenfalls nicht, die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur einzuleiten. Erst beim Erwärmen des Gemenges auf 50° trat die Nitrierung ein, auch fand Steigerung der Temperatur statt, die nun durch geeignete Kühlung ca. zehn Minuten auf 50° gehalten wurde, wobei sich das Reaktionsgemisch etwas rot färbte. Beim Eingiefsen desselben in Wasser fiel der gelb gefärbte Nitrokörper in reichlicher Menge flockig aus.

Rascher ging der Nitrierungsprozefs vor sich beim Eintragen des festen Acettoluids in ein Gemisch von 3 Tln. rauchender Salpetersäure und 1 Tl. Eisessig. Auf 40 g der Acetylverbindung wurden 150 g Salpetersäure angewendet und die fein zerriebene Substanz in kleinen Portionen unter Abkühlen mit Eis dem Säuregemisch zugesetzt und dann das Gemenge noch einige Stunden auf der Zimmertemperatur gehalten. Der durch Wasser abgeschiedene Nitrokörper war nur schwach gelblich gefärbt und schmolz im Röhrchen zwischen 160 und 200° allmählich zusammen.

Zur Abscheidnng der Acetylgruppe wurde das so erhaltene Produkt direkt in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge wässeriger Kalilauge einige Minuten gekocht und dann der Flüssigkeit ein Drittel ihres Volums heifses Wasser zugesetzt. Beim Erkalten und mehrstündigen Stehen trat eine reichliche Ausscheidung von gelben Nadeln ein, die mit gröfseren körnigen Krystallen durchsetzt waren. Letztere liefsen sich durch Aussieben von den Nadeln ziemlich vollständig trennen und lieferten nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schwach gelblich gefärbte glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 158°.

Die aus Alkohol umkrystallisierten Nadeln zeigten den konstanten Schmelzpunkt 129,5° und erwiesen sich durch sämtliche Eigenschaften als das von BEILSTEIN und KUHLBERG beschriebene Metanitroothotoluidin der Stellung (1, 2, 5), für welches der Schmelzpunkt 128° angegeben wird.

Das bei 158° schmelzende Derivat wurde durch die Analyse als ein unverseiftes Nitroacettoluid erkannt. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Äther.

Die Abspaltung des freien Nitrotoluidins aus dieser Verbindung geschieht sehr leicht durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure. Aus der salzsauren Lösung scheidet sich nach Wasserzusatz der Nitrokörper sofort in gelben Nädelchen aus, die aus 40—50prozentigem Alkohol in prächtigen orangegelben Prismenbündeln krystallisieren. Diese lösen sich schwer in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig. Der Schmelzpunkt liegt bei 97°.

Zur Bestimmung des chemischen Ortes der Nitrogruppe wurde das Nitrotoluidin in das entsprechende Nitrotoluol und in die zugehörige Nitrobenzoesäure übergeführt, welche sich als m-Nitrobenzoesäure erwies.

Das vorliegende Nitroprodukt hat sich daher als ein Metanitroorthotoluidin herausgestellt, dem die Stellung (1, 2, 3, CH_3 in 1) zugeschrieben werden mufs, da das andere Nitroorthotoluidin, dessen Nitrogruppe in Metastellung zum Methyl steht, das von BEILSTEIN und KUHLBERG hergestellte ist. (LIEB. Ann. **228**. 239—43. April.)

Eugen Lellmann, *Über ein neues Toluylendiamin.* Dieses entsteht durch Amidierung des in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen m-Nitrotoluidins mit Zinn und Salzsäure. Es wurde daraus dargestellt Toluylenthioharnstoff, $C_6H_3CH_3\langle\begin{smallmatrix}NH\\NH\end{smallmatrix}\rangle CS$ und Diallyltoluylendithioharnstoff, $(C_3H_5NH.CS.NH)_2C_6H_3CH_3$. (LIEB. Ann. **228**. 243—47. April.)

Eugen Lellmann, *Allgemeine Methode zur Bestimmung der Konstitution aromatischer Diamine.* Aus des Vf.s vergleichenden Untersuchungen (**83**. 760 und **85**. 479) über isomere Verbindungen ergeben sich einige Methoden, die zur Ermittelung der Konstitution aromatischer Diamidoverbindungen geeignet sein dürften.

I. Orthodiamine sind von ihren Isomeren dadurch zu unterscheiden, dafs die Dirhodanate der ersteren beim Erhitzen auf 120—130° Thioharnstoffe der allgemeinen Formel $C_xH_y\langle\begin{smallmatrix}NH\\NH\end{smallmatrix}\rangle CS$ bilden, welche durch heifse alkalische Bleilösung nicht entschwefelt werden, zum Unterschiede von den unter denselben Operationsbedingungen entstehenden Verbindungen $C_xH_y(NHCSNH_2)_2$ der Meta- und Parareihe, die eine solche Lösung sofort schwärzen. Man braucht daher zur Ausführung dieser Prüfung keine Analyse auszuführen, sondern versetzt nur ein Salz des zu untersuchenden Diamins in wässeriger Lösung mit Rhodanammonium, dampft zur Trockne, erhitzt eine Stunde lang auf circa 120°, wäscht das Produkt sehr gut mit Wasser aus und behandelt sodann den Rückstand mit alkalischer Bleilösung. War ein Orthodiamin vorhanden, so bleibt selbst die siedende Lösung wasserhell, während bei Meta- und Paraderivaten momentan Schwärzung eintritt.

LADENBURG (Ber. Chem. Ges. **11**. 1649) hat ebenfalls ein Verfahren zur Erkennung von Orthodiaminen angegeben, welches sich durch schnelle Ausführbarkeit auszeichnet, dasselbe beruht indessen nur auf einem quantitativen Unterschiede der Diamine und könnte unter Umständen zu Zweifeln Anlafs geben. Ein Beispiel dieser Art findet sich in der nachstehenden Abhandlung angeführt. Die LADENBURG'sche Methode ist also nicht allgemein anwendbar, und somit dürfte die oben angeführte leicht auszuführende Reaktion den Vorzug verdienen, da sie, auf einem qualitativen Unterschiede beruhend, von grofser Schärfe ist.

II. Eine zweite Methode, die gestattet, mittels eines einzigen Versuches zu erkennen, ob ein Ortho-, Meta- oder Paradiamin vorliegt, würde die folgende sein: Man verbindet in alkoholischer Lösung dem Diamin 2 Mol. Allylsenföl und unterwirft das erhaltene Produkt, von dem höchstens eine Schwefelbestimmung auszuführen ist, dem Schmelzen:

a. War ein Orthodiamin vorhanden, so tritt entweder nach dem Schmelzen sofort krystallinisches Erstarren des gröfseren Teiles des Röhrcheninhaltes ein, oder letzterer zerfällt unter Abscheidung einer geringen Menge Flüssigkeit. Zur Sicherheit kann man auch einige Dezigramme des Produktes bis zur Zersetzung erhitzen, den festen Rückstand vom flüssigen durch Abpressen befreien, ersteren einmal umkrystallisieren und mit alkalischer Bleilösung behandeln; es darf keine Schwärzung eintreten, da beim Orthodiamin folgender Vorgang statthat:

$$C_xH_y\begin{matrix}NHCSNHC_3H_5\\NHCSNHC_3H_5\end{matrix} = C_xH_y\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}CS + CS(NHC_3H_5)_2.$$

b. War ein Metadiamin gegeben, so tritt vollständiges bleibendes Flüssigwerden ein; zur Prüfung schmilzt man das Thioharnstoffderivat vorsichtig in einem Schwefelsäurebade, das 5—8° über die mit dem Capillarröhrchen beobachtete Schmelztemperatur erhitzt ist; die Schmelze erstarrt in der Regel nach dem Entfernen des Bades glasig und läfst sich nach einmaligem Umkrystallisieren wieder als unverändertes Produkt erkennen.

c. Lag ein Paradiamin vor, so tritt ebenfalls vollständiges Schmelzen, aber auch gänzliche Zersetzung ein, die sich bei der Untersuchung des Schmelzproduktes unschwer konstatieren läfst; die Zersetzung verläuft verschieden von der des Orthoderivates und hat bis jetzt keine krystallisierbaren Produkte geliefert.

Von den beschriebenen Reaktionen wurden Ausnahmen bis jetzt nicht beobachtet, so dafs die allgemeine Giltigkeit dieser Umsetzungen wahrscheinlich ist. Es soll nach diesen Methoden die Konstitution einiger Diamine, z. B. die der Diamidoxylole festgestellt werden. (LIEB. Ann. **228**. 248—50. April.)

Eugen Lellmann, *Die Konstitution der drei Dinitroparaxylole.* Um die in der vorstehenden Abhandlung gegebenen Methoden anzuwenden, schien Vf. die Feststellung der Konstitution der bis jetzt bekannten Dinitroparaxylole vom Schmelzpunkt 93 und 124° eine passende Aufgabe zu sein. Bei der Darstellung dieser Verbindungen gelang es, des von bisherigen Beobachtern übersehenen dritten Dinitroparaxylols habhaft zu werden. Die Nitrierung geschah so, dafs man je 25 g reines Paraxylol in 150 g rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1,51), ohne eine Erwärmung zu vermeiden, langsam eintrug; verarbeitet wurden 100 g Paraxylol. Nach einigen Tagen hatte sich eine reichliche Menge von Krystallen abgeschieden, die von der Flüssigkeit getrennt und getrocknet wurden; nach längerem Stehen der Salpetersäurelösung konnte eine zweite Menge derselben Krystalle eingesammelt werden. Die darauf folgende langwierige Arbeit der Trennung der Isomeren soll nicht ausführlich geschildert werden; bemerkt sei nur, dafs, je nachdem es zweckmäfsig schien, als Lösungsmittel Alkohol oder Äther verwendet wurden, man löste bald die umzukrystallisierende Menge ganz, bald fraktioniert; von grofsem Vorteil war häufig das mechanische Trennen der Krystalle. Die Angaben von JANNASCH und STÜNKEL (Ber. Chem. Ges. **14**. 1146) über das Zusammenkrystallisieren von α- und β-Dinitroparaxylol kann Vf. bestätigen.

γ-Dinitroparaxylol, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)_2$, wird aus der alkoholischen Lösung in langen, gelben, glasglänzenden Nadeln erhalten, die bei 147—148° schmelzen und sich in kaltem Alkohol schwer, leichter in heifsem lösen; dem Äther gegenüber verhält sich die Verbindung ebenso.

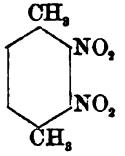
Die Dinitroxylole vom Schmelzpunkte 93 und 124° wurden in bekannter Weise mit Zinn und Salzsäure amidiert und wohl krystallisierte salzsaure Diamidoxylole erhalten. Von beiden löste Vf. eine kleine Menge (circa 0,1 g) in wenig Wasser, gab einen Überschufs von Rhodanammonium hinzu, dampfte zur Trockne und erhitzte den Rückstand eine Stunde lang auf 120°; hierauf wurden die krystallinischen Produkte mit Wasser verrieben und anhaltend ausgewaschen. Als man sodann die Substanzen in Natronlauge löste, Bleiacetat zugab und erhitzte, bildete sich aus dem Derivate des Dinitroxylols vom

Schmelzpunkte 124° gleich ein starker Niederschlag von Schwefelblei, während die alkalische Bleilösung durch das Derivat des bei 93° schmelzenden Dinitroxylols nicht im Geringsten getrübt wurde. Daraus ergiebt sich, dafs in dem Dinitroparaxylol vom Schmelzpunkte 93° die Nitrogruppen in der Orthobeziehung zu einander stehen.

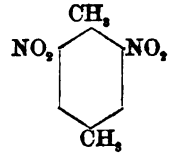
Es war nun noch zu entscheiden, ob das Dinitroparaxylol vom Schmelzpunkte 124° der Meta- oder Parareihe angehört. Zu dem Zwecke löste Vf. das Chlorhydrat des entsprechenden Diamidoxylols in Wasser, gab einen Überschufs von Soda hinzu und schüttelte die freie Base mit Äther aus; beim Verdunsten des letzteren blieb das Diamidoxylol als rötliche, krystallinische Masse zurück. Die Base addierte sich in heifser alkoholischer Lösung leicht mit 2 Mol. Allylsenföl; es resultierte eine Abscheidung in kleinen Warzen. Nach sorgfältigem Abpressen und Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man die Verbindung in farblosen Nädelchen, die einen Schwefelgehalt von 18,81 p. c. aufwiesen, während die Formel $C_6H_2(CH_3)_2(NHCSNHC_3H_5)_2$ 19,16 p. c. verlangt. Das Schmelzen der reinen Substanz tritt bei 112,5° ein, und zwar geht hierbei keine Zersetzung vor sich, denn eine im Schwefelsäurebade vorsichtig geschmolzene Probe ergab nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 112°. Mithin stehen in dem bei 124° schmelzenden Dinitroparaxylol die Nitrogruppen in der Metastellung zu einander.

Von dem dritten Dinitroparaxylol war eine zu geringe Menge vorhanden, um die Prüfung auf die relative Stellung der Nitrogruppen vorzunehmen; es bleibt indessen für dasselbe nur noch eine Formel übrig.

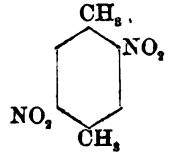
Die Konstitution der drei Dinitroparaxylole ist mithin aufgedeckt und läfst sich folgendermafsen darstellen:



Orthodinitroparaxylol
Schmelzp. 93°



Metadinitroparaxylol
Schmelzp. 124°



Paradinitroparaxylol
Schmelzp. 147—148°.

Es lag nun der Gedanke nahe, die neuen salzsauren Diamine der LADENBURG'schen Probe zu unterwerfen, und da zeigte es sich, dafs dieselbe in diesem Falle versagt; das salzsaure Orthodiamidoparaxylol giebt, mit Benzaldehyd erwärmt, erst gegen 140° deutliche Salzsäureentwicklung, die isomere Metaverbindung verhält sich gegen 145—150° ganz ebenso, vielleicht mit dem Unterschiede, dafs etwas weniger Salzsäure frei wird; das in der vorstehenden Abhandlung gegen diese Reaktion geäufserte Bedenken findet sich also hier bestätigt.

Das nähere Studium der Diamidoparaxylole bleibt vorbehalten. (LIEB. Ann. **228**. 250—53. April.)

Theodor Lehmann und **Julius Petri**, *Zur Kenntnis des Liebermann'schen Phenolfarbstoffes*. Durch Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf Phenol lassen sich je nach der innegehaltenen Temperatur zwei sehr ähnliche, aber doch deutlich zu unterscheidende Farbstoffe erzeugen. Der eine davon ist der LIEBERMANN'sche, während der andere noch nirgends erwähnt wurde.

1. Der Liebermann'sche Farbstoff. Wenn man genau nach LIEBERMANN'S Vorschrift 5 g Phenol mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter guter Abkühlung mischt und in dieses Gemenge unter Umschütteln 20 g Nitrosylschwefelsäure (durch Lösen von 5 g Kaliumnitrit in 100 g kalter konzentrierter Schwefelsäure hergestellt) tröpfelt, so entsteht schliefslich eine dunkelblaue Lösung. Nimmt man sich nach LIEBERMANN'S Vorschrift eine Viertelstunde Zeit, so liegt schliefslich die Temperatur des Gemenges zwischen ca. 42 und 50° C. Durch langsames Eingiefsen desselben in $1^1/_2$ l kalten Wassers wird alsdann der LIEBERMANN'sche Farbstoff in rotbraunen amorphen Flocken gefällt. Derselbe wird unausgewaschen zwischen Thonplatten gepreſst und schliefslich im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. So dargestellt, zeigt er folgende Eigenschaften. Er ist leicht löslich mit gelber Farbe in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, in Äther, Chloroform und Aceton, weniger leicht löslich in Benzol und Toluol, unlöslich in Ligroin und Petroleumäther. Der Farbstoff löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelblaugrüner Farbe auf. Die Lösung giebt, spektroskopisch untersucht, bei successivem Verdünnen mit Schwefelsäure folgenden Befund: Eben durchsichtig, erscheint ein Lichtschimmer bei E. Weiterhin wird zunächst das Grüne sichtbar, während Rot und Gelb bis D $^1/_4$ E in ziemlich scharfer Begrenzung absorbiert sind. Von E $^1/_2$ F ab steigt etwas weniger steil

die Absorption an, ist aber im Blauen nicht so intensiv, so daſs blaues Licht durchgeht. Diese Absorptionsschatten weichen allmählich nach beiden Seiten des Spektrums zurück, ohne daſs ein isoliertes Band zu Tage tritt. Verdünnnt man die konzentrierte schwefelsaure Farbstofflösung mit wenig Wasser, so resultiert eine kirschrote Lösung, welche ein bei D einsetzendes, nach F allmählich abnehmendes Absorptionsband erkennen läſst. Dasselbe Rot entsteht, wenn man den Farbstoff in rauchender Salzsäure löst. Fixe Alkalien und Ammoniak lösen ihn mit prachtvoll blaugrüner Farbe auf, und sind die Lösungen durch ihre ausgesprochene Absorption charakterisiert. Eben durchsichtige Lösungen lassen nur bis kurz vor B rotes Licht durch. Verdünnt erscheint zwischen E und F eine Aufhellung mit Maximum bei E $^1/_2$ F. Es tritt ein Absorptionsband hervor, welches kurz vor B scharf einsetzt, mit intensiver Absorption bis C reicht, und an welches sich bis D $^1/_2$ E ein allmählich abfallender Schatten anschlieſst. Im Blauen und Violetten ist bei dieser Verdünnung keine Absorption mehr konstatierbar. Schlieſslich verschwindet auch der Schatten, das Absorptionsband verschmälert sich von C aus, und es bleibt nur bei B $^1/_2$ C ein deutlicher Streifen übrig. Derselbe ist selbst in den verdünntesten Lösungen, wo gerade noch die blaugrüne Farbe hervortritt, deutlich erkennbar. Durch Ansäuern wird die blaue Lösung schön kirschrot, mit leichtem Stich ins Bläuliche. Bei zweckmäſsiger Verdünnung erscheint alsdann zwischen D und F $^2/_3$ G ein Absorptionsband mit Maximum auf F. Die tinktorielle Kraft des Farbstoffes in alkalischer Lösung ist so groſs, daſs eine Lösung im Verhältnis von 1 : 1000 in 1$^1/_2$ cm dicker Schicht undurchsichtig ist. Bei einer Verdünnung von 1 : 10000 ist ein breites Absorptionsband, bei B scharf einsetzend bis über E hinaus bemerkbar, und bei einer Verdünnung von 1 : 100000 ist der Streifen bei B noch sehr gut zu erkennen. Besonders charakteristisch aber für den LIEBERMANN'schen Farbstoff ist ein von uns daraus erhaltenes Nitroprodukt, das seiner schönen physikalischen Eigenschaften wegen besonders hervorgehoben zu werden verdient.

2. *Nitroprodukt aus dem Liebermann'schen Farbstoff.* In rauchender Salpetersäure löst sich der Farbstoff unter merklicher Erwärmung und Entwicklung roter Dämpfe zu einer dunkelbraunen Lösung. Wird diese durch Glaswolle in Wasser unter Umrühren filtriert, so setzen sich in diesem voluminöse, prachtvoll dunkelgrüne amorphe Flocken ab. Auf dem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und bei 100° getrocknet, zeigt der Körper folgende Eigenschaften. Er bildet ein dunkelgrünes amorphes Pulver, das auf dem Platinblech erhitzt verpufft unter Zurücklassung von sehr voluminöser Kohle. Er ist leicht löslich in Alkohol und Äther mit grüner, dem gelösten Chlorophyll ähnlicher Farbe, mit dem er auch die prachtvoll karminrote Fluoreszenz teilt. Es ist dies der einzige künstlich dargestellte Farbkörper, der die prachtvoll karminrote Fluoreszenz mit dem Chlorophyll nicht allein teilt, sondern dieses auch an Schönheit und Leuchtkraft des Fluoreszenzlichtes übertrifft. Besonders stark tritt die Fluoreszenz hervor auch in den verdünntesten, fast farblosen, ätherischen Lösungen. Aber auch das spektroskopische Bild ist nicht weniger interessant. In Äther gelöst und filtriert, resultiert eine in dieser Schicht bläulichgrün, in dicker Schicht, sowie im auffallenden Licht rot erscheinende Flüssigkeit. In eben rot durchscheinender Schicht ist von A $^1/_2$ B ab scharf einsetzend das ganze übrige Spektrum absorbiert. Ist man beim successiven Verdünnen mit Äther zu dem Punkte gekommen, wo der zuerst bei E aufgetretene Lichtschimmer zu einer deutlichen Aufhellung an dieser Stelle geworden ist, in deren Mitte die E-Linie schon erkennbar, so sieht die bisher rote Lösung weiterhin grün aus. Jetzt ist ein bei A $^3/_4$ B scharf einsetzendes, bis D $^2/_3$ E reichendes und dorthin mäſsig steil abfallendes Absorptionsband isoliert. Von E $^1/_2$ F ab ebenso steil ansteigend Absorption des übrigen Spektrums. Bei weiterem Verdünnen nun verliert der Anfang des charakteristischen Absorptionsstreifens im Roten fast nichts von seiner Schärfe, weicht nur ganz allmählich nach B und in stärkster Verdünnung, die noch eben rot fluoresziert, bis B $^3/_4$ C zurück. Die Begrenzung des Streifens im Grünen hingegen nimmt mit der Verschmälerung desselben von dieser Seite her allmählich an Steilheit ab. Viel schneller flacht sich die Absorption im Blauen so daſs die Liniengruppe G schon deutlich sichtbar ist, während von kurz vor B bis D $^1/_4$ E das intensiv dunkle Absorptionsband sich präsentiert. In diesem Stadium sieht die Lösung rein blaugrün aus. Weiteres Verdünnen läſst im angegebenen Sinne das Band zusammenschrumpfen, es differenziert sich noch eine schmälere Zone stärkerer Absorption von B bis C $^1/_2$ D reichend von einem sich bis D $^1/_4$ E daran anschlieſsenden Schatten. Zuletzt verschwindet auch dieser, und es bleibt ein auf C liegender, schmaler Streifen übrig. Die Lösungen des Farbstoffes in Alkohol, Aceton etc. sind ebenfalls grün, mit roter Fluoreszenz, jedoch nicht so schön wie in Äther. Die Spektralbefunde sind fast dieselben mit geringen Verschiebungen. In Mineralsäuren ist der Farbstoff mit brauner Farbe löslich. In Wasser gegossen, fällt er unverändert grün wieder aus. Ameisensäure löst ihn ebenfalls gelbbraun. Mit Wasser entsteht eine grüne Lösung, die

fast nicht fluoresziert. Eisessig löst ihn mit grüner Farbe, die Lösungen fluoreszieren stark. Die eisessigsaure Lösung, in Wasser gegossen, giebt grüne, nicht fluoreszierende Lösung. Aus dieser läfst sich mit Äther sofort wieder eine stark fluoreszierende Ausschüttelung erzielen. Durch Alkalien verschwindet die grüne Farbe, sowie die Fluoreszenz und der charakteristische Spektralbefund sofort, um einem Gelbbraun Platz zu machen. Durch Säuren ist das Grün wieder regenerierbar. Der ausgewaschene Farbstoff ist auch in Wasser mit bräunlichgrüner fluoreszierender Farbe etwas löslich. Seide läfst sich in verschiedenen Nuancen gut und leicht anfärben.

Durch die soeben erwähnten chemischen und physikalischen Eigenschaften, insbesondere durch das schöne grüne Nitroderivat, ist der LIEBERMANN'sche Farbstoff genügend charakterisiert. Es mufste daher auffallen, dafs der bei 100, resp. 120° C. getrocknete Farbkörper in alkalischer Lösung neben dem charakteristischen Absorptionsstreifen bei B noch ein zweites Absorptionsband C $^1/_2$ E zeigte. Und doch behauptet LIEBERMANN, dafs sein Farbstoff bis auf 130° erhitzt werden kann, ohne dafs er eine Veränderung erleidet. Es ist aber von vornherein nicht gut anzunehmen, dafs die bei der Darstellung des Farbstoffes in demselben zurückgebliebene Schwefelsäure bei 130° ganz ohne Einwirkung sei. Und dafs in der That durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Farbstoff in der Hitze eine Umwandlung erfolgt, beweist der Umstand, dafs man nach vollständigem Entfernen der Schwefelsäure durch langandauerndes Auswaschen einen bei 130° C. sich nicht verändernden Farbkörper erhält, welcher den zweiten Absorptionsstreifen nicht zeigt. Erhitzt man dagegen den noch feuchten, weder zwischen Thonplatten gepreften, noch ausgewaschenen Niederschlag auf 100° C., so kann man schon nach kurzer Zeit wahrnehmen, dafs die dem LIEBERMANN'schen Farbstoff in alkalischer Lösung zukommende blaugrüne Farbe mit dem Absorptionsstreifen bei B einer prachtvoll blauvioletten Farbe mit Absorption C $^1/_2$ E gewichen ist. Diese, sowohl in bezug auf Farbe als Absorption grofse Ähnlichkeit mit der natürlichen Lackmustinktur, brachte die Vff. auf den Gedanken, den neuen Körper zu isolieren und als Ersatz für Lackmus zu benutzen. Da nun auch der Farbenwechsel von Roth in Blau und umgekehrt selbst in den verdünntesten Lösungen äufserst scharf und ohne jeden Übergang stattfindet, und auch die Darstellung eine höchst einfache und wenig kostspielige ist, so stehen die Vff. nicht an, den neuen Farbkörper als passenden *Ersatz für Lackmus* zu empfehlen. Die Darstellung ist ähnlich der des LIEBERMANN'schen Farbstoffes. 5 ccm Phenol werden unter Abkühlung mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure gemischt, und dieser Mischung werden 20 ccm Nitrosylschwefelsäure tropfenweise hinzugefügt. Sodann erhitzt man die Farblösung im Wasserbade auf ca. 80° C. so lange, bis die Schmelze dunkelblauviolett geworden, und eine herausgenommene Probe mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur Durchsichtigkeit vermischt nicht mehr das für die Lösung des LIEBERMANN'schen Farbstoffes in Schwefelsäure charakteristische, oben beschriebene Spektrum liefert, sondern unter Umschlagen der Farbe in reines Blau bei geeigneter Verdünnung von B $^1/_2$ C bis D $^1/_3$ E ein deutliches Absorptionsband zeigt. Nun gieft man das Schwefelsäuregemisch in ca. 2 l kalten Wassers. Der Farbstoff scheidet sich als dunkelvioletter amorpher Körper ab. Man filtriert, wäscht aus bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion und trocknet bei 100° C. Nach dem Auflösen in Äther und Abdestillieren desselben erhält man den Farbstoff rein und als Indikator geeignet. Ihn charakterisiert folgendes Verhalten. Er ist leicht löslich in Aceton, Äther, Äthyl-, Methyl- und Amylalkohol mit gelber Farbe, weniger leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Benzol und Toluol, unlöslich in Petroleumäther und Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rein blauer Farbe auf und zeigt die erwähnte Absorption B $^1/_2$ C bis D $^1/_3$ E. Verdünnt man diese Lösung mit wenig Wasser, oder löst man den Farbstoff in rauchender Salzsäure, so resultiert eine Lösung von gelbroter Farbe; beim LIEBERMANN'schen Farbstoff ist sie bekanntlich kirschrot. Das spektroskopische Bild seiner alkalischen Lösungen aber ist folgendes. Die violettblau erscheinende Lösung läfst in eben durchsichtiger Schicht das Rot bis B $^1/_2$ C durch. Verdünnt zuerst bei F ein Lichtschimmer. Weiterhin erscheint von B $^1/_2$ C bis E ein Absorptionsstreifen, der mäfsig steil vom Roten ansteigend noch etwas weniger steil gegen E hin abfällt. Zunächst ist die Aufhellung im Grünen und Blauen nicht so stark, als im Roten. Die Absorption zieht sich dort allmählich nach C zurück, verflacht sich, und das Maximum bleibt auf D. Nach der schon sehr starken Aufhellung im Grünen fällt die Absorption etwas weniger steil ab, als sie von C nach D ansteigt. Schliefslich bleibt längere Zeit ein von C $^1/_2$ D bis D $^1/_4$ E reichender Schatten, mit Maximum auf D, so lange sichtbar, als die Lösung ihre violettblaue Farbe bewahrt. Säuren machen dieses Violettblau gelbrot. Spektroskopisch ist in dieser sauren Lösung bei successivem Verdünnen nur ein allmähliches Zurückgehen der Absorption nach dem violetten hin zu konstatieren, kein Band isolierbar.

Aus dem Farbstoff der Vff. läfst sich kein grüner Körper mehr erhalten. Nach dem

Auflösen in rauchender Salpetersäure wird durch Wasser ein schmutzig brauner Körper abgeschieden, der sich in Äther etc. mit gelbbrauner Farbe löst, ohne Fluoreszenz zu zeigen.

Was die Anwendung des Farbstoffes als Indikator in der Alkalimetrie betrifft, so übertrifft er an Schärfe das von der Pharmacopöe als Indikator vorgeschriebene Phenolphtaleïn bedeutend. 50 ccm von Kohlensäure durch Kochen befreiten Wassers (gleich Phenolphtaleïn und Lackmus ist auch unser Farbstoff empfindlich gegen Kohlensäure) werden mit einigen Tropfen einer alkoholischen Phenolphtaleïnlösung versetzt und mit $^1/_{100}$ Normallauge titriert bis zur bleibenden Rotfärbung. Es werden verbraucht 0,5 ccm Lauge. Dieselbe Menge Wasser, mit zwei Tropfen unseres Farbstoffes versetzt, erfordert dagegen nur zwei Tropfen einer $^1/_{100}$ Normallauge bis zur deutlichen bleibenden Blaufärbung. Mit vorzüglich scharfem Übergange, und genau lassen sich titrieren die Alkalien und alkalischen Erden, die Mineralsäuren, Oxalsäure, Essigsäure und Ameisensäure. Dagegen können die Vff. bei Gegenwart von Ammoniaksalzen den neuen Farbstoff nicht empfehlen; zwar ist der Umschlag auch hier deutlich zu erkennen, aber Lackmustinktur giebt doch schärfere Resultate. Es teilt der Farbstoff also das Verhalten des Phenolphtaleïns, das ja auch bei Gegenwart von Ammoniaksalzen unbrauchbar ist. (Arch. Pharm. [3] **23**. 243—48. Ende April. Görbersdorf in Schlesien.)

Georg Peine, *Über einige Derivate des Zimmtaldehyds.* Um Zimmtaldehyd aus dem Zimmtöle in reinem Zustande zu erhalten, werden 50 g des letzteren mit 90 Tln. einer 50 prozent. Natriumdisulfitlösung geschüttelt und die entstandene Verbindung nach dem Waschen mit Alkohol durch verdünnte Schwefelsäure wieder zerlegt. Der mit Wasserdämpfen übergetriebene Aldehyd wird in Äther aufgenommen und nach dem Absieden des Äthers im luftverdünnten Raume fraktioniert. Unter gewöhnlichem Atmosphärendrucke zersetzte sich der Zimmtaldehyd beim Erhitzen zum gröfsten Teile schon unterhalb seines Siedepunktes, während er bei einem um 740 mm verminderten Drucke bei 128—130° C. als ein hellgelbes Öl destilliert.

Läfst man getrocknetes Ammoniakgas auf den in Alkohol gelösten Zimmtaldehyd einwirken, so gewinnt man weifse, bei 106—108° schmelzende Nadeln, welche die Zusammensetzung $C_{54}H_{57}N_5$ besitzen und als 6 Mol. Zimmtaldehyd + 5 Mol. Ammoniak aufgefafst werden können, aus denen nach Vereinigung 6 Mol. Wasser ausgetreten sind. Setzt man zu der alkoholischen Lösung dieses Kondensationsproduktes Salzsäure im Überschusse, so bildet sich das salzsaure *Hydrocinnamid*, vom Schmelzpunkte 220—221°, welches in Alkohol und Chloroform löslich, in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin unlöslich ist. Das Salz enthält 3 Mol. Krystallwasser, die bei 100°, und auch schon unter der Luftpumpe über Schwefelsäure fortgehen. Ammoniak macht das *Hydrocinnamid*, $C_{27}H_{24}N_2$, aus dem Chlorhydrat frei; die Base schmilzt bei 106°. Ein Übergang des Hydrocinnamids in Chinolin beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure, analog dem von Döbner und v. Miller beobachteten Übergange des aus Zimmtaldehyd und Anilin erhaltenen Produktes in Phenylchinolin (Ber. Chem. Ges. **16**. 1664) konnte nicht beobachtet werden.

Eine ätherische Zimmtaldehydlösung, welche man mit wässerigem Ammoniak mehrere Wochen unter häufigem Umschütteln stehen läfst, liefert eine sehr gute Ausbeute an Hydrocinnamid. Die Versuche, sowohl das Hydrocinnamid in die dem Amarin und Lophin analog zusammengesetzten Verbindungen, als auch in die Acetyl- und Benzoylderivate überzuführen, blieben erfolglos. Das Amid bildet Bromadditionsprodukte. Durch trockne Destillation der Base entstanden nur geringe Mengen eines Öles, dessen Untersuchung fortgesetzt wird.

Aus Zimmtaldehyd, in wenig Äther gelöst, Cyankalium und Salzsäure bildet sich das *Phenyl-α-Oxycrotonsäurenitril*, $C_6H_5.C_3H_3.(OH).(CN.)$, welches bei 75° schmilzt. Dieses liefert beim Kochen mit Salzsäure die *Phenyl-α-Oxycrotonsäure*, $C_6H_5.C_3H_3.(OH)COOH$, vom Schmelzpunkte 115—116°, welche identisch mit der von Matsmoto beschriebenen Säure (**75**. 707) ist. Der *Methyläther* dieser Säure ist eine gelbe, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche sich an der Luft bräunt und bei etwa 290° siedet; der *Äthyläther* siedet bei 199°. Erhitzt man Phenyl-α-Oxycrotonsäurenitril mit Anilin in alkoholischer Lösung, so entsteht das *Phenyl-α-Anilincrotonsäurenitril*, $C_6H_5.C_3H_3.(CN.)(NH.C_6H_5)$, vom Schmelzpunkte 130°. Versuche, dasselbe durch Behandeln mit rauchender Salzsäure in das entsprechende Amid umzuwandeln, blieben resultatlos. Gieſst man aber die Lösung des Nitrils in konzentrierter Schwefelsäure in Wasser ein, so bleibt das *Phenyl-α-Anilidocrotonsäureamid*, $C_6H_5.C_3H_3(CONH_2)(C_6H_5NH)$, in der sauren Flüssigkeit gelöst und läfst sich durch Ammoniak daraus fällen; es schmilzt bei 171°. Durch mehrstündiges Erhitzen dieses Amids mit verdünnter Salzsäure entsteht die *Phenyl-α-Anilidocrotonsäure*, $C_6H_5.C_3H_3.(COOH)(C_6H_5NH)$, vom Schmelzpunkte 154°; sie besitzt saure und basische Eigenschaften. (Inaug.-Dissertat. 14. März 1885. Berlin.)

Ch. Tanret, *Zusammensetzung des Terpinols.* Der Vf. hat das Terpinol von neuem dargestellt und analysiert. Er erhitzte Terpin mit verdünnter Schwefelsäure und trennte mittels eines Scheidetrichters das aufschwimmende Terpinol. Nach dem Trocknen über Kali wurde es destilliert. Hierbei zeigte sich, dafs der Siedepunkt, je nach der Konzentration der Flüssigkeit, mehr oder weniger hoch liegt; bei des Vf's. Versuchen hat letztere nie mehr als 1 : 10 betragen; ebenso ändert sich auch der Siedepunkt, je nachdem man das Produkt mehr oder weniger lange erhitzt. Mit Schwefelsäure von 1 : 10 bereitet, beginnt das Terpinol bei 180° zu sieden; mit Säure von 1 : 100 bei 190°, von 1 : 2000 bei 197° und mit Citronensäure von 1 : 10 bei 197°. Sonach scheint die Langsamkeit der Reaktion den anfänglichen Siedepunkt zu erhöhen. Für alle genannten Flüssigkeiten indessen steigt er bis auf 220°, und mitunter noch höher. Der Vf. trennte zwischen 180 und 220° sechs verschiedene Fraktionen, deren spez. Gewicht von 0,866 bis 0,931 schwankte. Offenbar liegt hier ein Gemenge vor. Die letzte Fraktion von 215 bis 220° ergab bei der Analyse die Formel $C_{20}H_{16}.H_2O_2$, womit auch die Dampfdichtebestimmung übereinstimmt. Der bei 215—220° siedende Anteil des Terpinols ist also ein Terpentinölmonohydrat. Es besitzt die Zusammensetzung und den Siedepunkt des Monohydrates, welches DEVILLE erhielt, indem er den flüssigen Anteil, welcher bei der Darstellung des Terpins aus Terpentinöl unkrystallisiert bleibt, destillierte. Hierbei ging zuerst unverändertes Öl über, und dann bei 220° ein Öl, welches aus Monohydrat mit etwas Wasser verunreinigt besteht. Es folgt hieraus, dafs man das Terpinol auf zwei verschiedenen Wegen leicht darstellen kann.

Was das bei 180—181° siedende Produkt betrifft, so stimmte dasselbe in seiner Zusammensetzung fast genau mit derjenigen, welche WIGGERS und LIST gefunden haben. Es entspricht der Formel, die diese Chemiker ihm gaben, $(C_{20}H_{18})_2.H_2O_2$, diese wird aber durch die Dampfdichte nicht bestätigt, denn der Vf. fand bei 225° im Paraffinbade 5,17, während die obige Formel 10,04 verlangt.

Da man nun beim Halbieren dieser Formel nur ein halbes Molekül Wasser erhalten würde, $C_{20}H_{16}.HO$, so darf angenommen werden, dafs ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffes, $C_{20}H_{16}$, mit dem Monohydrat, $C_{20}H_{16}.H_2O_2$, vorliegt. Die bisher gebräuchliche Formel $(C_{20}H_{16})_2.H_2O_2$. ist also zu verwerfen. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **11**. 506—10.)

C. Hintze, *Krystallographische Beziehungen der Terpentetrabromide.* Die Terpene sind bekanntlich Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{16}$, deren vorzüglichster Repräsentant das gewöhnliche Terpentinöl ist. Andere Terpene finden sich in den sogen. ätherischen Ölen, dem Kümmelöle, Dillöle, Erigeronöle, Wurmsamenöle, Citronenöle, Pomeranzenöle oder richtiger Pomeranzenschalenöle und anderen. Ferner entstehen Terpene bei trockner Destillation, beispielsweise des Kautschuks. Einzelne Gruppen der Terpene sind kenntlich und unterscheidbar durch die Verschiedenheit des Siedepunktes. Terpentinöl und seine Verwandten sieden bei 160° C., dagegen beispielsweise das Terpen des Pomeranzenschalenöles um 175° C.

Es fehlte aber bis jetzt an zuverlässigen Anhaltspunkten, ob Terpene verschiedenen Ursprunges, welche annähernd denselben Siedepunkt besitzen, eigentlich identisch sind oder nicht. Neuerdings hat nun WALLACH beobachtet (**84**. 900 u. 901; **85**. 303), dafs die Terpene sich zum Teil mit Brom zu Tetrabromiden (Additionsprodukten) vereinigen, welche gut krystallisieren. Durch die krystallographische Untersuchung der Bromide war also die Möglichkeit gegeben, die betreffenden Terpene verschiedenen Ursprunges zu vergleichen, und, wie sich herausstellte, gruppenweise zu identifizieren.

Als identisch haben sich nämlich erwiesen die Tetrabromide folgender Terpene, und daher die Terpene selbst:

Das Terpen des Kümmelöles: das Carven; das Terpen des Pomeranzenschalenöles: das Hesperiden; das Terpen des Erigeronöles: das Erigeren. Andererseits sind identisch ebenfalls wegen der Identität ihrer Tetrabromide: das Terpen des Wurmsamenöles: das Cynen, und das Terpen des Kautschukdestillates: das Kautschin.

Das Terpentinöl selbst liefert ohne weiteres kein krystallisiertes Tetrabromid. Erhitzt man das Terpentinöl jedoch bis auf etwa 280° C., so verliert es seinen charakteristischen Geruch, es wird invertiert und liefert alsdann ein Tetrabromid, welches identisch ist mit dem des Cynens und Kautschins.

Die identischen Terpene Hesperiden, Carven und Erigeren werden von WALLACH unter der neuen Bezeichnung *Limonen* vereinigt, ebenso die identischen Terpene Cynen, Kautschin und das Terpen des durch Hitze invertierten Terpentinöles unter der neuen Bezeichnung *Dipenten*.

Der Vf. hat die Krystallform der Bromide der beiden Kohlenwasserstoffe bestimmt. Das Limonentetrabromid krystallisiert rhombisch-hemiëdrisch, und das Dipententetrabromid rhombisch, ohne irgend welche Symptome von Hemiëdrie.

Aufserdem ist noch ein Körper zu erwähnen, nach der Analyse jedenfalls auch ein Terpentetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, welchen WALLACH erhielt durch Invertierung des Terpentinöles mit Schwefelsäure in der Wärme (über dem Wasserbade). Der Körper repräsentiert jedenfalls eine dritte isomere Modifikation. In chemischer Beziehung konnte derselbe noch nicht näher studiert werden, weil bisher nur in geringer Menge erhalten. Der Körper mufs also bis auf weiteres als *„Drittes Terpentetrabromid"* bezeichnet werden. Er krystallisiert monosymmetrisch. (Ztschr. f. Krystallogr. **10**. 252—60.)

J. Kachler und **F. V. Spitzer**, *Über Camphoronsäure.* Darstellung und Zusammensetzung derselben; Salze; Triäthyläther; Anhydrocamphoronsäure. (Monatsh. **6**. 173—94. [5.*] März. Wien, LIEBEN'S Labor.)

L. Haitinger und **Ad. Lieben**, *Untersuchungen über Chelidonsäure.* Komansäure aus Chelidonsäure. Dibromammonchelidonsäure. Methylammonchelidonsäure. Phenylammonchelidonsäure. Einwirkung von Dimethylamin auf Chelidonsäure. Oxypyridin (Pyridon). Methyloxypyridin (Methylpyridon). Methyloxypyridinmethyliumverbindungen. Chlorpyridin. Methoxylpyridin. (Monatsh. **6**. 279—328. Ende Mai. [23.*] April. Wiener Akademie.)

Paul und **Cownley**, *Alkaloide der China cuprea.* Die Vff. haben bereits vor einiger Zeit Gelegenheit genommen, das von HESSE in der China cuprea entdeckte Alkaloid Homochinin für ein Gemisch von Chinin und einem bisher unbekannten Alkaloid Cupreïn zu erklären. Sie haben jetzt eine gröfsere Menge Homochinin geprüft und dasselbe wie folgt zusammengesetzt gefunden: Cupreïn 62,37 p. c. und Chinin 37,63 p. c.

Die von ihnen befolgte Methode zur Trennung bestand darin, dafs zunächst die saure Lösung des Homochinins bei Gegenwart von Äther mit einem Überschusse von Ätznatronlösung versetzt, und darauf die ätherische Lösung in einer tarierten Schale zur Bestimmung des Chinins verdunstet wurde. Nachdem die alkalische Lösung durch mehrmaliges Schütteln von dem Chinin befreit war, enthielt dieselbe nur Cupreïn. Um zu erfahren, ob die Alkaloide im stande seien, zusammen zu krystallisieren, liefsen die Vff. Chinin und Cupreïn in dem oben angegebenen Gewichtsverhältnisse aus einer ätherischen Lösung langsam krystallisieren. Zu ihrem Erstaunen erhielten sie das von HESSE beschriebene Homochinin mit allen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Es mufs hier übrigens bemerkt werden, dafs auch O. HESSE bei erneuten Versuchen mit dem Homochinin die Beobachtungen der beiden englischen Autoren bestätigt hat; er beschreibt Cupreïn als kleine farblose, prismatische oder in konzentrischen Gruppen angeordnete Krystalle vom Schmelzpunkte 191° C. Sie lösen sich ohne Fluoreszenz in verdünnter Schwefelsäure, welche Lösung mit Chlor und einem Überschusse von Ammoniak die grüne Farbe des Chinins, aber weit weniger intensiv gaben. Cupreïn verbindet sich sowohl mit Säuren, als auch mit Basen, und HESSE glaubt, dafs Homochinin eine Verbindung der letzteren Klasse sei, und dafs es aus gleichen Molekülen Cupreïn und Chinin bestehe. (Pharm. Journ. and Transact. [3.] 752. 1884; Arch. Pharm. [3.] **23**. 281—82.)

G. Calmels und **E. Gossin**, *Über die chemische Konstitution des Cocaïn.* Die Analyse des Cocaïnchloroplatinats führte zu der Formel: $PtCl_4(C_{17}H_{22}NO_4Cl)_2$. Die LOSSEN'sche Zersetzungsgleichung des Cocaïns wurde nicht durch Salzsäure in geschlossenen Röhren, wie es WÖHLER und dann LOSSEN gethan haben, wohl aber nach der Methode von KRAUT durch Baryt verifiziert. 2 g salzsaures Cocaïn wurden in einer geschlossenen Röhre mit 20 g krystallisiertem Baryt und 40 ccm Wasser zwölf Stunden lang auf 120° erhitzt. Der Inhalt der Röhre wurde dann zum Sieden erhitzt und die ersten Anteile des Destillates von mehreren Operationen vereinigt; sie bestanden aus Methylalkohol. Der Rückstand wurde in Wasser verteilt und mit Kohlensäure gesättigt. Die Lösung gab durch Konzentration und Austrocknen ein Gemenge von Bariumchlorid, Bariumbenzoat und einer Verbindung, welche man durch Alkohol isolierte und durch Auflösen in Wasser, Filtrieren und abermaliges Eintrocknen von kleinen Mengen unzersetzten Cocaïns befreite. Diese Verbindung giebt mit Salzsäure einen Niederschlag von Benzoesäure; die Mutterlauge liefert beim Eintrocknen ein Gemenge von Bariumchlorid und *Ekgoninchlorhydrat.* Durch die Gewichtsbestimmung der ursprünglich angewandten Substanz und der Spaltungsprodukte gelangt man zu der Formel:

$$(C_7H_5O_2)_2Ba + 2[(C_9H_{14}NO_3)_2Ba] + nH_2O.$$

Die Verbindung wurde in Form eines gelblichen Firnis erhalten, welcher sehr langsam in feinen, sternförmig gruppierten, in Wasser und Alkohol leicht, in Äther schwer löslichen Nadeln krystallisierte.

Aus dieser Substanz läfst sich in vorteilhafter Weise das salzsaure Ekgonin darstellen. Es wurden niemals andere Produkte erhalten, und die von LOSSEN aufgestellte Gleichung ist die einzige, welche pafst:

$$C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O = C_7H_6O_2 + C_9H_{15}NO_3 + CH_4O.$$

WÖHLER gab zuerst das Ekgonin an; LOSSEN beschrieb es und stellte die richtige Formel dafür auf. Der Vf. erhielt 1. das Chloroplatinat $(C_9H_{16}NO_3Cl)_2PtCl_4$; äufserst leicht löslich in Wasser, weit weniger löslich in absolutem Alkohol; gelbes Pulver durch Fällung der alkoholischen Lösung oder rote Prismen durch Fällung der wässerigen Lösung mittels Alkohol; 2. das modifizierte Salz $(C_9H_{15}NO_3)_2PtCl_4$, erhalten durch Abdampfen oder Erhitzen der Lösungen des vorhergehenden Salzes, immer noch leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, selbst mit einem Überschufs von Platinchlorid; gelbes Pulver, welches aus seiner Lösung in heifsem Alkohol in Bündeln feiner Nadeln krystallisiert; 3. das Chloroaurat, erhalten unter der Luftpumpe als gummiartiger gelblicher, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslicher Firnis; 4. das Chlorohydrat, gelblicher, schwer zu trocknender Firnis, krystallisiert sehr langsam, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; 5. das Sulfat von ähnlichem Aussehen.

Das Ekgonin, welches neutral reagiert (LOSSEN) verbindet sich mit Alkalien zu sehr leicht in Wasser und Alkohol löslichen gummiartigen Verbindungen, welche schwer krystallisieren und bei 110° noch Wasser zurückhalten. Sie besitzen schwach alkalische Reaktionen und werden durch Kohlensäure nicht zersetzt. Das bei 110° getrocknete Bariumsalz hat die Formel:

$$(C_9H_{14}NO_3)_2Ba + nH_2O.$$

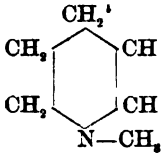
Das Silbersalz ist ein gelblichweifser, ziemlich löslicher Niederschlag, welcher sich rasch schwärzt.

Das Ekgonin enthält eine saure COOH-Gruppe und eine alkoholische OH-Gruppe, welche in dem Cocaïn ätherifiziert sind. Die Frage, ob beide in einer Seitenkette zu einer Gruppierung der Milchsäurereihe vereinigt sind, hat sich nicht bestätigt. 1 g salzsaures Ekgonin wurde auf 100° einige Minuten lang mit seinen zwanzigfachen Gewicht verdünnter Schwefelsäure (1 : 1 Vol.) erhitzt. Es entstand weder Kohlenoxyd noch Ameisensäure. Die Schwefelsäure wurde durch Chlorbarium beseitigt und die Flüssigkeit zum Trocknen eingedampft. Der Rückstand gab an Alkohol ein Gemenge zweier Chlorhydrate ab; ein gummiartiges, welches nichts anderes als salzsaures Ekgonin ist, und ein gut krystallisiertes. Wurde das Gemenge mit einer kleinen Menge Wasser aufgenommen, so gab die Lösung mit Baryt einen gallertartigen Niederschlag, welcher nahezu die Formel: $C_{18}H_{26}N_2O_5Ba$ hat.

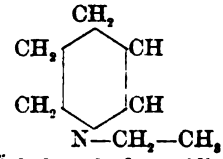
Diese Zusammensetzung entspricht dem Barytsalz eines Alkaloids, welches sich zum Ekgonin wie der Äther zum Alkohol verhält. Die basischen oder sauren Salze sind etwas weniger löslich und krystallisieren besser, als die entsprechenden Ekgoninsalze. Das Chloroplatinat erscheint in grofsen federförmig gruppierten Krystallen, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind, wie das vorhergehende Salz. Erhitzt man es zuvor, so erhält man keine neuen Produkte, infolge weiter fortgeschrittener Deshydratation, sondern der Körper verharzt sich.

Die COOH-Gruppe des Ekgonins besitzt im Gegenteil den Charakter des Carboxyls der Carbopyridinsäure. 2 g des bei der Einwirkung von Baryt auf Cocaïn erhaltenen Doppelsalzes wurden destilliert. Das Salz wurde zuerst flüssig und gab bis 130° Wasser ab, dann gingen zunehmende Mengen einer flüchtigen Base über, und zwar zum gröfseren Teile zwischen 210 und 230°. Diese ist eine ölige, giftig riechende, in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform sehr leicht lösliche Flüssigkeit. Das Chloroform entzieht der wässerigen Lösung der Base die letztere nur, wenn man die Flüssigkeit durch festes Kali gesättigt hat. Das bei 100° getrocknete Chlorhydrat ist eine krystallinische, in Wasser, Alkohol und besonders in Chloroform leicht lösliche Masse. Das Chloroplatinat $(C_8H_{15}NO.HCl)_2PtCl_4$ ist dunkelgelb, krystallinisch. Diese Base ist ein *Isotropin*. Wird sie mit überschüssigem Baryt destilliert, so giebt sie wie das Salz, aus dem sie entstanden ist, bei 160° Äthylamin und bei 200° ein nicht stickstoffhaltiges Öl. Bekanntlich giebt das Tropin unter denselben Bedingungen Methylamin und ein nicht stickstoffhaltiges Öl, welches von neuem verifiziert wurde. Dieses Verhalten genügt, um die Konstitution der genannten Körper festzustellen.

Das Cocaïn, das Ekgonin und das Isotropin derivieren von dem *Äthyltetrahydropyridin*, ebenso wie das Tropin von dem Methyltetrahydropyridin, was sich aus den Arbeiten von KRAUT und von LADENBURG ergiebt. Das Isotropin ist *Metholäthyltetrahydropyridin*, das Ekgonin kohlensaures Metholäthyltetrahydropyridin, das Cocaïn kohlensaures Methylbenzometholäthyltetrahydropyridin. Die Vff. sind der Ansicht, dafs die Basen $C_8H_{15}NO$ aus dem Pflanzenreich (Tropin, Pseudotropin, Isotropin Pelletierin, Pseudo- und Iso) und die verwandten Basen (Oxytropin, Ekgonin, Methylpelletierin) in zwei Gruppen klassifiziert werden können, die Tropine und Isotropine.



Methyltetrahydropyridin
Stammsubstanz der Tropine



Äthyltetrahydropyridin
Stammsubst. d. Isotropine

(C. r. **100**. 1143—46. [27.*] April.)

W. F. Koppeschaar, *Über die Zusammensetzung und Prüfung des käuflichen Chininsulfates.* (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **4**. 130—34.)

S. Hoogewerff und **W. A. Van Dorp**, *Über ein Isomeres des Chinolins.* Die Vff. haben aus einem von KAHLBAUM bezogenen Chinolin aus Steinkohlenteer eine Base C_9H_7N abgeschieden, welche von dem Chinolin differiert. Sie verfuhren dabei in folgender Weise, doch läfst sich die Darstellungsmethode wahrscheinlich noch viel verbessern.

Man mengt das Chinolin mit seinem doppelten Gewichte Alkohol von 95—96 Volumprozent und fügt die zur Bildung von saurem Sulfat nötige Menge konzentrierter Schwefelsäure hinzu. Das Gefäfs, in welchem das Gemenge enthalten ist, kühlt man mit Wasser ab, wobei man von Zeit zu Zeit schüttelt. Wenn nach einigen Stunden das Sulfat sich abgesetzt hat, so filtriert man und wäscht mit Alkohol. Durch diese Behandlung wird der gröfste Teil des Chinolins und der neuen Base gefällt, während die alkoholische Mutterlauge unter anderen Salzen auch das saure Sulfat des Chinaldins enthält. Nach den Resultaten, welche die Vff. vor einiger Zeit erhalten haben, und welche zeigen, dafs das saure Sulfat des Chinaldins in kaltem Alkokol wenig löslich ist, mufsten sie erwarten, dieses Salz ebenfalls unter den gefällten Sulfaten zu finden; gleichwohl haben sie das Chinaldin aus den Basen isoliert, welche aus den Mutterlaugen mittels der Verbindung, die es mit Jodäthyl bildet, erhalten werden.

Um das Chinolin von seinen Isomeren zu trennen, zersetzt man das eben erwähnte krystallisierte Sulfat durch wässerige Kalilösung. Das erhaltene Öl teilt man durch wiederholte Rektifikation in zwei Teile, von denen der eine bei 230—236° siedet und hauptsächlich aus Chinolin besteht, der andere bei 236—243° siedet und Chinolin nebst der neuen Base enthält. Um letztere zu reinigen, verwandelt man diese Fraktion von neuem in das Sulfat und krystallisiert dasselbe zweimal aus seinem gleichen Gewichte 88 proz. Alkohol, bis der Schmelzpunkt des Salzes auf 200° gestiegen ist. Das Chinolinsulfat bleibt bei dieser Behandlung in den Mutterlaugen.

Die aus dem krystallisierten Sulfat abgeschiedene Base siedet bei 236—237,5° (nicht korr.). Beim Stehen erstarrt sie und giebt Blättchen, welche bei 18—23° schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel C_9H_7N. Das saure Sulfat scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in Form von hygroskopischen Prismen oder Tafeln ab. Die Analyse ergab die Formel $C_9H_7N.H_2SO_4$. Das Chromat bildet Nadeln, welche im Lichte empfindlich sind und sich bei 150° zersetzen; Zusammensetzung $(C_9H_7N)_2.H_2Cr_2O_7$. Das Chloroplatinat, $(C_9H_7N)_2H_2.PtCl_6 + 2H_2O$, bildet feine, hell gelblichrote Nadeln, welche bei 120° ihr Krystallwasser abgeben; wenig löslich in kaltem Wasser; Schmelzp. 246 bis 250°. Das Pikrat ist wenig löslich in Wasser und Alkohol, selbst in der Wärme, und setzt sich aus der siedenden wässerigen Lösung in bei 222—223° schmelzenden Nadeln ab. Man hat lange Zeit geglaubt, dafs das aus den Chinolinbasen erhaltene Chinolin von dem Leukolin des Steinkohlenteers differiere. Diese Differenzen bestehen, wie die Vff. vor einigen Jahren mitgeteilt haben, darin, dafs das Leukolin weder ein krystallisiertes Dichromat, noch einen von GREVILLE WILLIAMS unter dem Namen Cyanin beschriebenen Farbstoff giebt. Nun hat man aber in den letzten Jahren gefunden, dafs diese Differenzen zwischen den fraglichen Basen nicht existieren, und dafs man aus dem Steinkohlenteer eine mit dem Chinolin anderer Abstammung durchaus identische Base extrahieren kann. Was man ehemals Leukolin nannte, war ein unreines Produkt. Der Name *Leukolin* ist demnach disponibel, und die Vff. würden ihn ihrer neuen Base geben; da indes durch diesen Namen die verschiedenen Arten bezeichnet werden, in welchen sich das vermeintliche Leukolin und das Anilin gegen Chlorkalk verhalten, so ziehen sie vor, die neue Base *Isochinolin* zu nennen. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **4**. 125—29. Rotterdam und Amsterdam.)

Carl Julius Bender, *Studien über Erythroxylon und Gewinnung der Alkaloide: Cocaïn, Cocaïdin und Erythroxylin.* Der Vf. hat aus den Blättern von Erythroxylon das Cocaïn isoliert und aufserdem zwei andere Basen und mehrere nicht völlig reine Stoffe von alkaloidischem Charakter, von welchem letzteren er nicht mit Bestimmtheit sagen

kann, ob sie als solche sich in den Cocablättern vorfinden oder erst bei der Darstellung des Cocaïns gebildet worden sind.

Das *Cocaïn* ist ein offenbar viel leichter zersetzlicher Körper, als man zur Zeit gewohnt ist, anzunehmen. Daſs eine Spaltung desselben in Methylalkohol, Benzoesäure und Ergonin verhältnismäſsig leicht vor sich gehen muſs, beweist eine von sehr authentischer Seite gemachte Angabe, nach welcher absolut wirkungsloses Cocaïn. hydrochloric. im Handel angetroffen worden ist; dieses ist jedenfalls in schwachsaurer Lösung zu stark erwärmt worden. Was die vom Vf. beschriebene Base *Cocaïcin* betrifft, so glaubt er annehmen zu können, daſs sie nicht in allen im Handel befindlichen, gegenwärtig meistens geringwertigen und enorm teuren Blättern enthalten ist; auch hinsichtlich der Schwierigkeiten, krystallisiertes Alkaloid zu erhalten, bieten die verschiedenen Sorten Rohmaterial Abweichungen dar, was des Vf.s fernere Mitteilungen beweisen werden.

19,2 Gewtle. Cocablätter wurden zweimal mit je 300 Volumtln. 95 p. c. Alkohol heiſs ausgezogen unter jedesmaligem Abpressen des Rückstandes. Von diesen Auszügen wurde der Alkohol bis auf ein Volum von 120 Tln. entfernt. Der grüngefärbten, alkoholischen Extraktlösung wurde nun eine hinreichende Menge staubig trocknen Kalkhydrates zugegeben und diese nach dem Agitieren, Absetzenlassen durch Colieren und Abpressen vom Ausgeschiedenen befreit und filtriert. Das Filtrat wurde, nachdem es zuvor mit Essigsäure angesäuert worden war, unter Zugabe von Wasser durch Destillation weingeistfrei gemacht, mit der Dafürsorge, daſs dies bei möglichst niedriger Temperatur erfolgte.

Der Rückstand, ein grünes Harz und eine wässerige braungrün gefärbte Extraktlösung wurde nach dem völligen Erkalten durch oftmals wiederholte Behandlung mittels Petroläther von ersterem geschieden und nach der Trennung von der zuletzt darüberstehenden, nur kaum merkbar gefärbten ätherischen Harzlösung gelinde angewärmt, um den noch zurückgebliebenen geringen Anteil des angewandten Äthers zu verjagen, und nach dem Kaltwerden filtriert. Das Filtrat, welches samt Waschwasser circa 9 Volumtle. betrug, wurde in 3 Tle. geteilt und nach Zugabe von je 0,12 Gewtln. Kaliumcarbonat mit Chloroform ausgezogen. Um diesem die Base zu entziehen, wurde eine Säuremischung aus 0,025 Volumtln. Schwefelsäure und 0,475 Volumtln. Wasser hergestellt und mit bestimmten Mengen derselben eine jeweilig abgemessene Chloroformmenge behandelt, wobei die gewonnenen, übersättigten Alkaloidsalzlösungen nach hinreichend oft vorgenommenen Schüttelungen bei seite gestellt wurden, während das im Falle der erfolgten Übersättigung resultierende Chloroform mit der zunächst angewandten Säuremenge zuerst extrahiert wurde, ehe eine Behandlung mit neuer chloroformiger Alkaloidlösung an die Reihe kam.

Die gemischten Alkaloidsulfatlösungen waren neutral; es wurden von der darin befindlichen Base im ganzen gesättigt 0,115 Volumtle. Säuremischung, entsprechend 0,00575 Volumtln. konzentrierter Schwefelsäure. Diese Alkaloidlösung sei vorläufig mit *K* bezeichnet. Aus derselben wurden die Alkaloide, Cocaïn und Cocaïcin abgeschieden.

Die ursprünglich mit Kaliumcarbonat versetzte und mit Chloroform ausgeschüttelte Extraktlösung, welche, wie anfangs erwähnt, in drei Stöpselflaschen verteilt war, wurde nun mit je 0,25 Volumtln. Ätznatronlauge versetzt und je dreimal mit Chloroform extrahiert. Die Trennung des Chloroforms von der stark alkalischen Extraktlösung wurde durch die Ausscheidung von Calciumcarbonat sehr erschwert (von der Behandlung der ersten weingeistigen Extraktlösung herrührend). Dieses sammelte sich zwischen den beiden Flüssigkeitsschichten in Gestalt eines voluminösen Schlammes an, welcher sowohl einen Teil der Extraktlösung als auch gröſsere Chloroformmengen in emulsionsähnlichem Zustande vereinigte. Um keine Verluste zu erleiden, wurde das Chloroform samt Schlamm mittels eines Hebers abgezogen und in diesem Zustande mit der verdünnten Schwefelsäure behandelt, von welcher 0,65 Volumtle. zur Anwendung kamen, so daſs eine schwach saure Flüssigkeit resultierte, die nebst dem gebildeten Calciumsulfat vom Chloroform unter öfterem Nachwaschen getrennt wurde. Die so gewonnene, verdünnte, calciumsulfathaltige, schwach schwefelsaure wässerige Lösung der durch Natriumhydroxyd freigemachten Base wurde nun gelinde erwärmt, um das adhärierende Ausschüttelungsmittel zu beseitigen und das Calciumsulfat durch Filtration entfernen zu können. Nach der unter Nachwaschen des Filters erfolgten Trennung wurde das goldgelbe Filtrat zum Erkalten beiseite gestellt.

Die erkaltete Alkaloidlösung wurde in zwei Teile geteilt und nach Zugabe von je 0,125 Volumteilen Natronlauge mit Chloroform extrahiert.

Die Chloroformlösungen wurden mit Natriumdicarbonat geschüttelt, filtriert und dann in jeweiligen Portionen von 0,8 Volumteilen mit der hinreichenden Quantität Schwefelsäure behandelt, so daſs zuletzt eine nur schwachsaure Lösung des schwefelsauren Alkaloides gewonnen wurde. Diese Alkaloidsulfatlösung sei mit R bezeichnet.

Nachdem nun die mit Kaliumcarbonat, dann mit Natriumhydroxyd versetzte, mit Chloroform extrahierte ursprüngliche Flüssigkeit beseitigt worden war, wurde zur weiteren

Bearbeitung von K und R geschritten. K wurde nach dem Verdünnen mit Wasser durch gelindes Erwärmen vom anhängenden Chloroform befreit und nach dem Erkalten mit einer verdünnten Auflösung von 0,05 Gewichtsteilen Kaliumcarbonat versetzt und wiederholt mit absolutem Äther behandelt. Die Ätherlösung, welche nach der Trennung von der wässerigen Flüssigkeit resultierte, behandelte man nun mit Dicarbonat, filtrierte und befreite vom Lösungsmittel durch Destillation bei gelinder Wärme, welche Operationen dreimal vorgenommen wurden. Es wurden beim ersten Mal 0,025 Teile, beim zweiten Mal 0,005 Teile, beim dritten Mal 0,002 Teile Rückstand gewonnen, welcher noch geringe Mengen Äther enthielt, da eine allzulange Erwärmung absichtlich vermieden worden war.

Nachdem die Gesamtmenge des hellgelben sirupösen, aromatisch riechenden Alkaloides mit wenig Äther in ein passendes Porzellanschälchen gespült worden war, überliefs man den Inhalt dieses letzteren zur Verdunstung des Äthers einige Tage an einem lauwarmen Orte sich selbst. Es konnte keine Spur von Krystallisation bemerkt werden, auch dann nicht, nachdem man mehrere Tage bei Winterkälte unter oftmals wiederholtem Umrühren mit einem Glasstabe beiseite gestellt hatte.

Nachdem Versuche, aus verschiedenen Lösungsmitteln zu krystallisieren, erfolglos geblieben waren, nahm man in Alkohol auf und versetzte diese Lösung so lange mit Wasser, bis eine bleibende Trübung der Flüssigkeit eingetreten war, und die Ausscheidung öliger Tropfen erfolgte. Nach Hinzugabe einer nur so grofsen Alkoholmenge, um wieder Klärung herzustellen, stellte man unter bisweiligem Umrühren bei Seite. Schon nach einem Tage begann die Krystallisation, die immer mehr zunahm, was durch oftes Agitieren befördert wurde. Sobald keine weitere Ausscheidung von Krystallen mehr wahrgenommen werden konnte, wurden dieselben durch Absaugen mittels einer Wasserstrahlluftpumpe von den weingeistig wässerigen Laugen befreit, mit wenig Wasser abgewaschen und getrocknet; ihr Gewicht betrug 0,016 Teile, entsprechend 0,083 p. c.

Aus den abgesaugten Flüssigkeiten konnten nach längerem Stehen- und Verdunstenlassen des Lösungsmittels keine Krystalle mehr gewonnen werden, hingegen eine amorphe Base, die Vf. mit Cocaïcin bezeichnet

Es wurde der Alkohol völlig abgedunstet, der Rückstand mit Essigsäure angesäuert und nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser filtriert. Dem Filtrate wurden 0,05 Gewtle. Kaliumcarbonat zugegeben und darauffolgend die Extraktion mit Äther vorgenommen. Die mit Kaliumcarbonat versetzte Alkaloidlösung hatte, mit dem Waschwasser des Filters vereinigt, ein Volum von circa 0,500 Tln. Der zum Ausschütteln angewandte Äther kam in einer Menge von 2 Volumtln. zur Verwendung. Die nach der Ausschüttelung resultierende mit Dicarbonat behandelte, filtrierte basische Ätherlösung hinterliefs nach dem Abdestillieren des Äthers nur 0,0078 Gewtle. Alkaloid.

Die an 0,060 Volumtle. einer Säuremischung (0,025—0,5 Volumtln.) gebundene Base wurde nach dem Verdünnen mit Wasser aufs neue mit Natriumhydroxyd versetzt und nun mit Äther ausgeschüttelt. Da Vf. vermutete, ein flüchtiges Alkaloid vor sich zu haben, verfuhr er damit in der Art, dafs er der mit Dicarbonat behandelten, filtrierten alkalischen Ätherlösung durch Schütteln mit verdünnter Hydrobromsäure die Base entzog, unter Beobachtung der Vorsicht, nicht mehr Säure hinzuzuträufeln, unter zeitweise wiederholtem Schütteln und Absetzenlassen, als gerade gesättigt werden konnten. Die wässerige Hydrobromidlösung wurde durch Eindampfen konzentriert, wobei eine Ausscheidung von Krystallen nicht erfolgte. Als ein Teil der Ätherlösung der vermutlich flüchtigen Base mit Wasser und 0,010 Volumtln. Hydrobromsäure von bekanntem Gehalte geschüttelt wurde, trat merkwürdiger Weise der Umstand ein, dafs die wässerige Alkaloidsalzlösung auf dem Äther schwamm, und zwar resultierte nach der ersten Schüttelung mit 0,8 Volumtln. Ätherlösung (die ursprüngliche Alkaloidsulfatlösung wurde mit 2,8 Volumtln. Äther behandelt) eine saure Lösung mit scharf abgegrenzter Flüssigkeitsschicht. Nach der Trennung wurde die Schütteloperation mit neuen 0,8 Volumtln. Äther vorgenommen; diesmal war die Alkaloidlösung alkalisch, weshalb noch 0,005 Volumtle. der Säure zugefügt wurden; nach damit erfolgter Behandlung und so gut als möglich vorgenommener Trennung wurde mit neuem Äther Alkaloid in Lösung gebracht, diesmal jedoch mit nur 0,4 Volumtln., weil nicht mehr Äther abgelassen werden konnte. Die erhaltene übersättigte Hydrobromidlösung erhielt einen Zusatz von 0,005 Volumtln. neuer Hydrobromsäure und wurde alsdann mit dem noch vorhandenen Ätherreste alkaloidreicher gemacht. Jedesmal, wenn die Lösung des Alkaloidsalzes übersättigt war, trennte sich dieselbe nach dem Schütteln von dem aufschwimmenden Äther leicht. Bei der sauren Flüssigkeit war die Trennung keine so scharfe; es hingen ölige Tropfen an den Wandungen, ein Teil setzte sich am unteren Teile des Trichters ab und war durch die ganze Flüssigkeit in Gestalt von kleineren und gröfseren Ölkugeln verteilt. Bei etwas stärkerer Verdünnung mit Wasser war dieses zwar weniger der Fall, am fühlbarsten jedoch dann, wenn die Flüssigkeit neutral oder nur ganz schwach sauer reagierte, während bei stark saurer

oder alkalischer Lösung die Trennung mit Leichtigkeit bewerkstelligt werden konnte. Da Vf. die Alkaloidhydrobromidlösung weder stark sauer, noch alkalisch haben wollte, dachte er am Schlusse, die neutrale Mischung vom Äther durch Erwärmen in einer Retorte zu befreien. Als er jedoch die zweite Extraktion der ursprünglichen Lösung mit Äther vorgenommen hatte und mit der Ätherlösung der Base wie zuvor verfuhr, erfolgte nach der ersten Behandlung von 0,8 Volumtln. derselben mit der gelbgefärbten Alkaloidlösung eine rasche und leichte Trennung der Flüssigkeiten, diesmal in umgekehrter Weise, so dafs er von der Destillation absehen konnte.

Die Schüttelungen mit je 0,8 Volumtln. Äther wurden nun noch wiederholt vorgenommen und es konnten zur Erreichung einer neutralen Alkaloidlösung noch weitere 0,005 Volumtle. Säure zum Verbrauche gelangen. Es wurde bereits erwähnt, dafs aus der bromwasserstoffsauren Lösung der Base durch Eindampfen keine Krystalle gewonnen werden konnten. Ein Versuch, aus Äther Alkohol zu krystallisieren, ergab dasselbe Resultat. Um nun die reine Base zu gewinnen, wurde von der ätherisch-weingeistigen Lösung das Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Natriumhydroxyd versetzt, mit Äther extrahiert und dieser nach der Behandlung mit Dicarbonat und Filtration abdestilliert. Die Vermutung, eine flüchtige Base (Erythroxylin) zu erhalten, war richtig; der überdestillierende Äther bläute Alkanninpapier. Vielleicht liegen mehrere flüchtige Basen von verschiedenen Siedepunkten hier vor? Der im Kolben zurückgebliebene Anteil von Trimethylamingeruch betrug 0,008 Gewtle. (Pharm. C.-H. **26**. 229–233.)

G. Vulpius, *Über Condurangoglykosid.* Eine aus dem Jahre 1872 stammende Mitteilung, dafs die kalt bereiteten wässerigen Auszüge der Condurangorinde sich beim Erwärmen stark trübten, im Zusammenhange mit der neulich bekannt gewordenen Angabe von TANRET über das gleiche Verhalten der Vincetoxinlösungen (S. 187), legte die Vermutung nahe, dafs beide Erscheinungen auf denselben oder doch zwei nahe verwandte Körper zurückzuführen seien. Der Vf. behandelte deshalb Condurangorinde genau in derselben Weise, nach welcher TANRET das Vincetoxin gewann.

Die grob gepulverte Rinde wurde mit einprozentiger Kalkmilch zum steifen Brei angestofsen und derselbe durch Perkolation mit kaltem Wasser erschöpft. Der klare Auszug gab beim Sättigen mit Chlornatrium einen nicht ganz unerheblichen Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt, mit konzentrierter Chlornatriumlösung gewaschen und nach dem Trocknen mit Chloroform ausgezogen an letzteres soviel darin löslicher Substanz abgab, dafs nach Behandlung dieses Auszuges mit Tierkohle beim Verdunsten des Chloroforms ein fester Rückstand hinterblieb, dessen Gewicht 1,2 p. c. der verwendeten Rinde betrug. Dieser Rückstand stellt ein schwach gelblich gefärbtes Pulver von aromatisch bitterem Geschmacke dar. Wird es in seinem gleichen Gewichte Weingeist gelöst, so lange Äther zugesetzt, als noch eine Trübung entsteht, die Mischung mit ihrem halben Volum Wasser geschüttelt und dann der Ruhe überlassen, so liefern die hierbei entstehenden beiden Flüssigkeitsschichten beim Verdunsten Rückstände, deren Eigenschaften in den meisten Punkten übereinstimmen, mit Ausnahme jedoch des Umstandes, dafs der etwa fünf Sechstel der Substanz betragende Verdunstungsrückstand der wässerigen Schicht nicht in Äther, und der Rückstand der ätherischen Schicht, aus welcher durch Ausschütteln mit Wasser und verdünnter Säure sehr geringe Spuren eines basischen Körpers und einer Verbindung von saurem Charakter entfernt waren, nicht in Wasser löslich ist. Wohl aber löst sich der letztere in der wässerigen Lösung des ersteren und mufs somit dieser als sein eigentliches und natürliches Lösungsmittel gelten. Beide Anteile aber sind sowohl in Weingeist, wie auch in Chloroform löslich. Aus den sehr geringen Unterschieden im Verhalten der durch Behandeln des Vincetoxins mit Äther erhaltenen beiden Anteile, und angesichts der übereinstimmenden, bei der Elementaranalyse gewonnenen Resultate hat TANRET den Schlufs gezogen, dafs es sich hier nur um zwei Modifikationen des nämlichen Körpers handle. Es mag dahingestellt bleiben, in wieweit diese Auffassung gerechtfertigt erscheint, keinesfalls soll dieselbe ohne weiteres auf die aus Condurangorinde erhaltene, durch Äther in zwei Teile trennbare Substanz übertragen werden.

Die wässerige Lösung des wasserlöslichen Körpers trübt sich beim Erwärmen, ganz besonders stark aber thut dies diejenige der beiden vereinigten Teile, so dafs schon ein Gehalt von 2 p. c. genügt, um die Flüssigkeit noch weit unter dem Siedepunkte des Wassers in eine ziemlich feste Gallerte zu verwandeln. Sowohl Trübung, als auch gallertartiger Zustand verschwinden, wenn auch langsam, so doch vollständig wieder in niederer Temperatur, so dafs also hier ein Körper vorliegt, welcher sich in bezug auf die Beschaffenheit seiner wässerigen Lösungen bei verschiedener Temperatur genau umgekehrt verhält, wie tierischer Leim.

Sämtliche hier erwähnte Eigentümlichkeiten zeigt auch das von TANRET dargestellte *Vincetoxin*. Die wässerige Lösung des aus Condurango gewonnenen Körpers verhält sich auch insofern ganz analog, als sie zwar nicht direkt, wohl aber nach vorhergehendem mehrstündigen Erhitzen mit einprozentiger Schwefelsäure alkalisches Kupfertartrat reduziert.

Der Glykosidcharakter der Substanz ist damit aufser Zweifel gesetzt. Das neben Glykose bei Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren entstehende Spaltungsprodukt stellt sich als ein in der Hauptsache in Wasser unlöslicher, amorpher, harzartiger Körper von rotbrauner Farbe dar, welcher wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Verbindungen ist. Wenigstens spricht dafür der Umstand, dafs er an Benzin und verdünnte Alkalien bei successiver Behandlung damit kleine Anteile abgiebt, während die Hauptmenge intakt bleibt. In Alkohol, Äther und Chloroform ist er vollständig löslich.

Die nicht zu verdünnte wässerige Lösung des Condurangoglykosids wird, wenn gleichzeitig eine Mineralsäure zugegen ist, durch Jodjodkalium braun, durch Kaliumquecksilberjodid weifs gefällt und giebt auch mit Tannin einen sehr starken weifsen Niederschlag, keinen dagegen mit Pikrinsäure. Ferner wird das Glykosid durch Chlornatriumüberschufs aus seiner Lösung in Wasser abgeschieden. Dieses Verhalten, welches mit demjenigen des Vincetoxins völlig übereinstimmt, spricht sehr deutlich dafür, dafs auch das Condurangoglykosid zu jener von TANRET neugeschaffenen Gruppe von Verbindungen gehört, welche zwar als Glykoside zu betrachten sind, aber gleichwohl durch verschiedene allgemeine Alkaloidreagenzien gefällt werden und sich weiterhin durch Fällbarkeit mittels Chlornatrium auszeichnen. TANRET rechnet hierzu neben dem Vincetoxin noch Convallamarin, Digitaleïn, Cedrin, eventuell auch das Glycyrrhizin. Ob das Condurangoglykosid mit dem Vincetoxin völlig identisch ist oder jener neuen Gruppe unter dem besonderen Namen „*Condurangin*" einzureihen sein wird, kann mit Sicherheit wohl nur durch die Elementaranalyse festgestellt werden. Für erstere Annahme scheint übrigens auch der Umstand zu sprechen, dafs, wie das Vincetoxin, so auch das Condurangoglykosid aus nicht zu verdünnter wässeriger Lösung durch Ammoniumcarbonat, Kaliumacetat, sowie durch die Sulfate von Magnesium, Eisen und Kupfer gefällt wird. (Arch. Pharm. [3.] **23**. 299—302.)

Ernst Schmidt und Emil Schilling, *Über das Caffeïn.* 2. *Caffeïnmethylhydroxyd und dessen Spaltungsprodukte.* Darstellung von Caffeïnmethyljodid, $C_8H_{10}N_4O_2.CH_3J + H_2O$; Umwandlung desselben in Caffeïnmethylhydroxyd, $C_8H_{10}N_4O_2.CH_3OH + H_2O$. Eigenschaften des letzteren. Verhalten desselben gegen rauchende Salzsäure (Amalinsäure. $C_{12}H_{14}N_4O_8$), Schwefelsäure, Wasser, Chromsäure, Salpetersäure, Kaliumchlorat und Salzsäure (*Allocaffeïn*), Brom und Barythydrat. Ferner über Allocaffeïn, $C_8H_9N_3O_5$, und Methylcaffursäure.

Zum Schlusse stellt der Vf. Erwägungen über die Konstitution des Caffeïns an. (LIEB. Ann. **228**. 141—76. April. [Januar.] Marburg.)

J. Biel, *Über die Eiweifsstoffe des Kefir.* Der Vf. hat daraus bis jetzt Caseïn, Albumin, Lactosyntonid, Hemialbumose und Pepton isoliert. (Pharm. Ztschr. f. Rufsland **24**. 257—62.)

Kleine Mitteilungen.

Farbloser Kitt. In einer gut verschlossenen Flasche werden $12^1/_2$ Tle. in kleine Stücke zerschnittenes, nicht vulkanisiertes Kautschuk in 10 Tln. Chloroform aufgelöst, und nachdem dies vollständig geschehen, werden $2^1/_2$ Tle. Mastix hinzugethan. Dies Gemisch läfst man acht bis zehn Tage unter zeitweiligem Schütteln stehen, ohne jedoch Wärme anzuwenden, und erhält dann ein vollkommen weifses und sehr haltbares Bindemittel. (The Engineer 27. Febr. 1885; Rep. anal. Chem. **5**. 190.)

Die Preise der edlen und gewerblichen, sowie technisch verwerteten Metalle. In den Jahren 1874 und 1884 betrugen die Preise pro Kilogramm bester Marken und in Mark angegeben, der Reihenfolge des Wertes nach:

	Im Jahre 1874		Im Jahre 1884	
Osmium	3177	Gold	2799,9	
Iridium	3103	Osmium	2750	
Gold	2792	Iridium	2000	
Platin	1126	Platin	950	
Thallium	1063	Thallium	200	
Magnesium	454	Kalium	170	
Kalium	224	Silber	149	loco Hamburg
Silber	174	Magnesium	80	
Aluminium	80	Aluminium	80	
Kobalt	75,76	Kobalt	48	
Natrium	31,28	Natrium	19	
Nickel	24,44	Wismut	18	
Wismut	18,00	Kadmium	8,9	
Kadmium	15,60	Nickel	6,895	
Quecksilber	4,30	Quecksilber	3,80	
Mangan	—	(nur in Bronzen u. Ferromangan)	2,898	
Zinn	2,34	Zinn	1,70	
Kupfer	1,79	Kupfer	1,24	loco Berlin
Arsen	1,47	Antimon	0,90	
Antimon	1,16	Arsen	0,80	loco Freiberg
Blei	0,51	Zink	0,31	loco Berlin
Zink	0,48	Blei	0,25	
Stahl (Fluſs-)	0,24	Stahl (Fluſs-)	0,140	loco Werk
Stabeisen	0,195	Stabeisen	0,110	Oberschles.
Roheisen	0,086	Roheisen	0,052	s. Westfalen.

(B.- und Hüttenm.-Ztg. **44.** 220—21 und folgde.)

Die Karminbereitung, von L. SEDNA. Die Darstellung des Karmins ist eine einfache Operation, allein die Schönheit des Produktes ist abhängig von Umständen, die nicht genau, oder doch nicht allgemein bekannt sind. Den besten Karmin erhält man aus vorzüglicher Kochenille, eisenfreien Materialien, mit Hilfe von weichem oder besser destilliertem Wasser und Tüchern, die nicht mit Seife gewaschen sind. Auch die Temperatur und das Licht sollen die Beschaffenheit des Karmins beeinflussen und das schönste Produkt an sonnigen Tagen erhalten werden. Nach der Vorschrift der Madame CENETTE erhält man schönen Karmin, wenn man 1 kg beste gepulverte Kochenille in 75 kg kochendes, destilliertes Wasser schüttet, nach zweistündigem Kochen 25 g reinen Salpeter und dann nach drei Minuten 30 g Kleesalz hinzusetzt, noch 10 Minuten kocht, dann vier Stunden ruhig stehen läſst und die Flüssigkeit nach dem Absetzen in flache Glasschalen bringt, worin sie drei Wochen stehen bleibt. Nach dieser Zeit entfernt man den Schimmel, zieht die Flüssigkeit mit einer Pipette so weit als möglich ab und trocknet den erhaltenen Karmin im Schatten.

Nach anderen Vorschriften versetzt man die Kochenilleabkochung mit Soda oder Pottasche, dann mit Alaun, und bewirkt die Ausscheidung des Karmins durch Zusatz von Eiweiſs oder Hausenblase. Der eiweiſshaltige Karmin ist schwer zerreibbar, bleibt stets etwas körnig und eignet sich besonders zur Anwendung in der Konditorei, als Malerfarbe und zu roter Tinte, während der mit Hausenblase dargestellte sehr zerteilbar ist und vorzüglich zu Schminken und in der Miniaturmalerei, für Blumenfabrikation Anwendung findet. Der gebrannte Karmin wird durch vorsichtiges Erhitzen geringer Mengen gewöhnlichen Karmins als dunkel purpurrotes bis violettes Pulver erhalten und zeichnet sich durch groſse Beständigkeit aus.

Sehr häufig wird Karmin, seines hohen Preises halber, verfälscht; er besitzt aber dann niemals die schöne Farbe reinen Karmins. Man erkennt die Verfälschung leicht, wenn man den fraglichen Karmin mit Ammoniak übergieſst und einige Tage stehen läſst. Hierbei löst sich der Karmin auf, und man kann den unlöslichen Rückstand mit Ammoniak auswaschen und abwiegen. Aus der Ammoniaklösung kann man durch Zusatz von Essigsäure und Alkohol reinen Karmin fällen. Eines der häufigsten Verfälschungsmittel ist Stärkemehl und wird nachgewiesen, wenn man den Karmin mit Wasser behandelt und die erhaltene Flüssigkeit mit Jodtinktur versetzt. Ist Stärkemehl vorhanden gewesen, so tritt die bekannte blaue Färbung ein. Zusatz von Zinnober erkennt man zwar schon am Volum, doch sieht man solchen noch, wenn man den zu prüfenden Karmin mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Wasser übergieſst und den erhaltenen Auszug mit Ammoniak übersättigt. Bei Anwesenheit des Zinnobers entsteht ein schwarzer Niederschlag. (Die neuesten Erfind. u. Erfahr.; D. Ind.-*Ztg.* **26.** 105.)

Kunstschiefer. Derselbe besitzt das Aussehen und die Eigenschaften des Schiefers und läfst sich auf Eisen- und Zinkplatten herstellen; zur Erzeugung desselben wird in folgender Weise verfahren: Man bereitet zuerst eine Wasserglaslösung, indem man gleiche Teile festes Kali- und Natronwasserglas mit dem sechs- bis achtfachen Gewichte weichen Wassers $1^1/_2$ Stunden kocht. Die Lösung verdünnt man mit heifsem Wasser bis auf das spez. Gewicht 1,25. Ferner mengt man 7 Tle. feinst gepulverten Schiefer und 1 Tl. Kienrufs miteinander und verreibt hiervon mehr oder weniger, je nachdem man einen dickeren oder dünneren Überzug herstellen will, mit der Wasserglaslösung. Mit diesem Gemische werden alsdann die Metalltafeln angestrichen. Wenn es sich um den Anstrich von Zink handelt, verwendet man zur Herstellung der Wasserglaslösung nur reines Kaliwasserglas, da das Gemenge von Kali- und Natronwasserglas in diesem Falle ein Abblättern des Überzuges zur Folge haben würde. (Bautechn. Rundschau; Pol. Notizbl. **40.** 143.)

Härten von Harzen aller Art, von CONRAD ZIMMER. Der Vf. berichtet, dafs man den natürlichen Harzen und Balsamen der Koniferen und den Produkten derselben, sowie den im Handel vorkommenden Harzen der Dipterocarpeen und Cäsalpineen einen höheren Erweichungspunkt geben kann, wenn man die in jenen Harzen enthaltenen Säuren ganz oder teilweise durch Kalk oder andere alkalische Erden in Kalksalze, resp. Salze der betreffenden alkalischen Erden überführt. Dieser gröfsere Härtegrad steht in direktem Verhältnisse zu der Menge der in jene Harze etc. eingeführten, resp. darin gebildeten alkalischen Erdsalze.

Die Überführung der Harzsäuren in jene Salze erfolgt in der Weise, dafs man die Harze in erweichtem, geschmolzenem oder gelöstem Zustande mit Ätzkalk, Kalkhydrat oder kohlensaurem Kalk oder mit einer anderen alkalischen Erde oder deren Carbonat versetzt. Auch Fette, Öle, Wachs- und Teersorten, Peche, natürliche oder künstliche bituminöse Produkte können durch Vermischung mit den in vorstehender Weise erzeugten Hartharzen zu höheren Erweichungspunkten gebracht werden. (Chem. Ind. **8.** 21.)

Inhalt: Bender, C. J., Erythroxylon, Cocaïn und Cocaïdin 490. — Biel, J., Eiweifsstoffe des Kefir 494. — Calmels, G., und E. Gossin, Cocaïn 488. — Engel, R, Grenze der Verbindung der Dicarbonate von Magnesium und Kalium 476. — Exner, Fr., Bestimm. der Gröfse der Moleküle 470. — Farbloser Kitt 494. — Friedel, C., und L. Roux, Einwirk. von Aluminium auf Chloraluminium 478. — Gawalovski, A., Saug- und Druckapparat 465. — Haitinger, L., und Ad. Lieben, Chelidonsäure 488. — Handl, A., Übereinanderschichten verschieden dichter Flüssigk. 467. — Hartley, W. N., Relation zwischen der Molekularstruktur der Kohlenstoffverbb. und ihren Absorptionsspektren 469. — Hautefeuille, P., und A. Perrey, Oxychloride des Aluminiums 477; Scheinbare Verflüchtigung des Siliciums bei 440 479. — Hintze, C., Krystallographie der Terpentetrabromide 487. — Hoogewerff, S., u. W. A. Van Dorp, Isomeres des Chinolins 490. — Joly, A., Darst. der Arsensäure und Verb. der arsenigen und Arsensäure 474. — Kachler, J., und F. V. Spitzer, Camphoronsäure 488. — Koppeschaar, W. F., Käufliches Chininsulfat 490. — Kunstschiefer 496. — Lehmann, Th., u. J. Petri, Liebermann'scher Phenolfarbstoff 488. — Lellmann, E., Ein neues Toluylendiamin 481; Bestimm. der Konstit. aromat. Diamine 481; Drei Nitroparaxylole 482. — Lellmann, E., u. E. Würthner, Diamine 479; Ein neues Nitrotoluidin 480. — Lunge, G., Existenz des Salpetrigsäureanhydrids in gasförm. Zustande 474; Wechselwirk. zwischen Stickoxyd u. Sauerstoff 474. — Müller-Erzbach, W., Dissociat. wasserhalt. Salze 470. — Ostwald, W., Elektr. Widerstandsbestimm. mit Wechselströmen 467; Chem. Dynamik 469. — Paul u. Cownley, Alkaloide der China cuprea 488. — Peine, G., Derivate des Zimmtaldehydes 486. — Poske, Übereinanderschichten verschieden schwerer Flüssigk. 467. — Preise der edlen u. gewerbl., sowie techn. verwertb. Metalle 494. — Ramsay, W.. u. S. Young, Verdampfung u. Dissociat. 469. — Rüdorff, Fr., Löslichkeit von Salzgemischen 468. — Russell, W. J., Spektrosk. Beobacht. mit Kobaltchlorür 467. — Schmidt, E., u. E. Schilling, Caffein 494. — Sedna, L., Karminbereitung 495. — Tanret, Ch., Terpinol 487. — Traube, J., Bestimm. der Kapillaritätskonstanten 467. — Trey, H., Basizität der Unterschwefelsäure 478. — Van't Hoff, J. H., Chem. Dynamik 467. — Veley, V. H., Schwefelverbb. des Calciums 475. — Vulpius, G., Condurangoglykosid 493. — Winkler. Cl., Übergang der arsen. Säure aus d. amorphen in den krystall. Zustand 475. — Zimmer, C., Härten von Harzen aller Art 496.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 7 gelangt Ende Juni zur Versendung.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 26. **Chemisches Central-Blatt.** 1. Juli 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

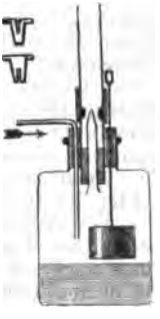
für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Noack, *Ein einfacher Brenner für monochromatisches Licht.* Die unter dem Titel: „Zeitschrift zur Förderung des physikalischen Unterrichtes“ erscheinende Zeitschrift, welche seit Oktober des vorig. Jahres in monatlichen Heften erscheint, enthält in den bis jetzt bereits publizierten sechs Heften eine reiche Auswahl von Schulversuchen aus dem Gebiete der Physik, sowie eine Beschreibung von Apparaten für mittlere und höhere Lehranstalten. Der folgende Artikel ist dieser Zeitschrift entnommen.



„Die Lampen für monochromatisches Licht, die bis heute angegeben und benutzt worden sind, so auch die wirksamsten und verbreitetsten von LASPEYRES, TERQUEM und anderen, sind alle für Verwendung von Salzperlen, insbesondere der Sodaperle bestimmt. So groſs die sonstigen Vorzüge dieser Einrichtungen auch sein mögen, so ist und bleibt es doch immer eine recht miſsliche Sache, für rechtzeitige Erneuerung der Objekte und beständige Kontrolle derselben sorgen zu müssen, sei es nun im Unterrichte etwa bei der Demonstration der Linienspektra oder der NEWTON'schen Farbenringe, sei es beim wissenschaftlichen Arbeiten mit Natriumlicht. In beiden Fällen bediene ich mich seit einigen Jahren mit bestem Erfolge eines höchst einfachen Apparates, der im wesentlichen der BUNSEN'schen Vorrichtung zur Umkehrung der Natriumlinie nachgebildet ist. Da ich den Brenner auſserordentlich bequem und unbedingt zuverlässig gefunden habe, so hoffe ich, daſs seine Beschreibung in diesen Blättern vielleicht dem einen oder anderen der Herren Fachgenossen willkommen sein wird, besonders da derselbe, wenn nötig, ohne groſse Mühe bei einiger Geschicklichkeit vom Experimentator selbst angefertigt werden kann.

Nebenstehende Zeichnung giebt den Apparat in $^1/_6$ der natürlichen Gröſse im Durchschnitte. Er besteht aus zwei Hauptteilen, einem Wasserstoffentwicklungsapparate, in dessen Säure ein Salz des Elementes, welches benutzt werden soll, gelöst ist, und einem BUNSEN'schen Gasbrenner von Glas. Ersterer ist ein groſses, zu einem Drittel seiner Höhe mit reiner, verdünnter Salzsäure gefülltes Pulverglas, durch dessen luftdichten Verschluſs, am besten einen Gummistopfen, die Zuleitungsröhre für Leuchtgas führt, und der einen Zinkblock tragende, unten gut gefirniſste Eisendraht, der auſsen in einen Ring endigt, mit Hilfe dessen man das Zink, ohne die Flasche öffnen zu müssen, beliebig heben oder in die Säure eintauchen kann.

In diesen Stopfen ist ferner der zweite Teil, der eigentliche Brenner, ebenfalls vollkommen luftdicht eingeführt. Was diesen letzteren betrifft, so kann man sich denselben aus einer hinlänglich starken Glasröhre von etwa 12 mm innerem Durchmesser leicht selbst herstellen, indem man die beiden Luftlöcher mit Hilfe einer halbrunden, ziemlich schwach gekrümmten Feile unter fortwährendem Befeuchten mit Petroleum ohne Anwendung zu starken Druckes in einigen Minuten einschleift, wobei man sich nur einiger Vorsicht in dem letzten Stadium der Arbeit beim Durchbrechen der Wand zu befleiſsigen hat.

Einen teilweisen Verschluſs der so erhaltenen Luftlöcher erzielt man je nach Bedürfnis durch eine übergeschobene Hülse von Karton, die sich mit einiger Reibung auf der Röhre auf- und abschieben läſst. Man erhält eine solche sehr leicht, indem man mit Leim bestrichenes Papier mehrfach um die Röhre wickelt, den erhaltenen Cylinder vorsichtig herunterzieht, trocknen läſst und ein Stück von der gewünschten Länge abschneidet.

Die engere, zu einer Spitze ausgezogene Röhre, die das Gas ins Innere des Brenners einführt, kann in einfachster und vollauf genügender Weise durch einen Kork befestigt werden. Es dürfte diese Art der Befestigung aus dem Grunde wohl die beste sein, weil jedenfalls von Zeit zu Zeit bei häufiger und anhaltender Benutzung des Brenners ein Reinigen der Spitze unerläſslich sein wird, und bei obiger Einrichtung die Spitze jederzeit ohne weiteres nach Abnahme des Stopfens herausgenommen werden kann.

Zur Erhöhung der Temperatur der Flamme, von der ja die Wirkung einzig und allein abhängt, empfiehlt es sich, die Gasmasse an der Brenneröffnung in der bekannten Weise zu teilen, indem man zwei gekreuzte ⊤ förmige Platinbleche von nebenstehender Form, die mit entsprechenden Einschnitten versehen sind, in den Brenner einsetzt.

Für jedes der in Frage kommenden wenigen Elemente muſs man nun freilich einen besonderen, mit Etikette versehenen Brenner haben, was wohl um so weniger Anstoſs erregen dürfte, als ja im Falle des Selbstverfertigens die Herstellungskosten sehr gering sind, und auch beim Bezuge durch eine Werkstätte der Preis sich sicher nicht allzu hoch stellen dürfte. Dafür hat man aber andererseits den nicht zu unterschätzenden Vorzug, daſs die Vorrichtung jederzeit zum momentanen Gebrauche bereit steht; es bedarf nur der Verbindung mit der Gasleitung und des Eintauchens des Zinkblockes, um sofort die gewünschte Flamme zu haben.

Es ist wohl überflüssig, noch hinzuzufügen, daſs die Metalle im allgemeinen in der Form der Chloride, als derjenigen Salze, die sich am leichtesten verflüchtigen, zur Verwendung kommen müssen, und daſs es daher durchaus unstatthaft sein würde, als Entwicklungsflüssigkeit für das Wasserstoffgas etwa Schwefelsäure zu verwenden.

Ob vielleicht das eine oder andere Element als Salz einer anderen Säure bessere Wirkung geben würde, als die Chloride es thun, muſs diesbezüglichen weiteren Versuchen anheimgestellt werden. Zunächst hat sich das Verfahren bei Natrium, Lithium, Kalium, Strontium, Barium, Calcium und Kupfer durchaus bewährt. Mit anderen Metallen habe ich Proben noch nicht angestellt. Was die Verwendung insbesondere des Natriumlichtes anlangt, so ist dieselbe bei der groſsen Lichtstärke der Flamme eine sehr weitgehende; dabei ist die Beimengung von weiſsem Lichte durch Erglühen des die Salzperle tragenden Platindrahtes ausgeschlossen. Ich benutzte z. B. einen Natriumbrenner von der angegebenen Gröſse, um das Verhalten der Pigmentfarben im monochromatischen Lichte einem groſsen Auditorium mit durchschlagendem Erfolge vorzuführen, indem ich mit ihm ein gemaltes Spektrum von 60 cm Länge und 20 cm Höhe beleuchte, welches an der den Schülern gegenüberliegenden Wand aufgehängt ist.

Auch bei Versuchen über Interferenz des natürlichen, sowie polarisierten Lichtes leistet der Brenner infolge seines hellen und sehr homogenen Lichtes Bemerkenswertes.

Schlieſslich sei noch darauf hingewiesen, daſs die Wirkung unschwer durch Vergröſserung des Apparates innerhalb gewisser Grenzen gesteigert werden könnte. Man würde dann aber wohl zweckmäſsig eine Kalotte von Platindrahtnetz statt des erwähnten Kreuzes im oberen Teile des Brenners anbringen."

Der Brenner wird von Lisser u. Benecke (Berlin, S., Inselstr. 6) für 10 Mk. geliefert.

3. Anorganische Chemie.

D. Gernez, *Über die krystallinische Überschmelzung des Schwefels und die Umwandlungsgeschwindigkeit des prismatischen Schwefels in oktaedrischen.* Der Vf. hat früher (**84.** 417) gezeigt, daſs der oktaedrische Schwefel dargestellt und ohne Änderung seiner Form aufbewahrt werden kann, bei allen Temperaturen unterhalb seines Schmelzpunktes, aber daſs er bei einer Temperatur über 97,6°, welche übrigens mit den Operationen, die er vorher erlitten hat, variabel ist, und sobald er mit einem Stückchen prismatischen Schwefels in Berührung gebracht wird, eine Umwandlung in prismatische Elemente erleidet. Der Vf. hat vorgeschlagen, den Zustand des unbeständigen Gleichgewichtes, in dem sich der oktaedrische Schwefel zwischen 97° und seinem Schmelzpunkte befindet, mit dem Namen *krystallinische Überhitzung* zu bezeichnen.

Er hat den Gang der Umwandlung aus einer Form in die andere unter sehr verschiedenen Bedingungen gemessen und gezeigt, daſs man auf diese Weise die isomeren Modifikationen, welche der Schwefel erlitten hat, zur Evidenz bringen kann.

Die umgekehrte Erscheinung, d. h. die Umwandlung des prismatischen in oktaedrischen Schwefel zeigt für abnehmende Temperaturen eine ähnliche Verzögerung, wie die der anderen Umwandlung für zunehmende. Die Prismen sind, indem sie nach ihrer

Bildung abgekühlt werden, fähig, sich in oktaedrische Elemente umzuwandeln, aber diese Umwandlung erfolgt nicht sofort bei derjenigen Temperatur, bei welcher sie möglich ist, und MALLARD (Journ. de Phys. [2.] **2.** 217) hat neuerlich vorgeschlagen, den unbeständigen Gleichgewichtszustand des prismatischen Schwefels bei denjenigen Temperaturen, wo er die Modifikation in oktaedrischen erleiden kann, aber in der That noch nicht erleidet, die *krystallinische Überschmelzung* zu nennen.

Dieser Zustand bietet Eigentümlichkeiten dar, auf welche man bis jetzt noch nicht aufmerksam geworden ist, und deshalb teilt der Vf. die Resultate systematischer Untersuchungen mit, welche er hierüber ausgeführt hat, indem er die Fähigkeit der oktaedrischen Krystalle, die Umwandlung der Prismen in Oktaeder sofort zu bewirken benutzte. Allbekannt ist die „Entglasung" der durch Schmelzen erzeugten Prismen, aber diejenigen, welche diese Erscheinung mit Aufmerksamkeit beobachtet haben, müssen durch gewisse Anomalien, welche sie zeigt, frappiert worden sein; wie sich weiter unten zeigen wird, üben alle Umstände des Versuches einen beträchtlichen Einfluſs auf die Erscheinung und die Schwierigkeiten, die Resultate zu erklären, sind unüberwindlich, wenn man nicht mit äuſserster Genauigkeit unter ganz bestimmten Bedingungen arbeitet.

Zu diesem Zwecke ist der Vf. von natürlichem oder auch aus Schwefelkohlenstoff krystallisiertem Schwefel ausgegangen, welcher pulverisiert und 24 Stunden lang langsam erhitzt wurde, wobei er bei 90°, also bei einer Temperatur, bei welcher sich der oktaedrische Schwefel noch nicht in Prismen umwandeln kann, die letzten Spuren des Schwefelkohlenstoffes verliert. Man brachte dieses Pulver in auſserordentlich dünne cylindrische Röhren von 1—2 mm Durchmesser und beseitigte den an den inneren Wänden hängenden Staub durch Verbrennung in einem Strome trockner Luft. Nachdem der Schwefel bei einer Temperatur T geschmolzen und bei derselben eine Zeit τ lang erhalten worden war, nahm man die Röhre aus dem Bade und brachte sie rasch in das Überschmelzungsbad von der Temperatur t, in welchem sie eine Zeit τ' verweilte. Hierauf berührte man die Flüssigkeit mit einem an dem Ende eines Platindrahtes hängenden prismatischen Krystall, und sogleich bildeten sich die Prismen von einem Ende der Röhre zum anderen. Man bringt dann den Schwefel samt der Röhre in ein Bad von der Temperatur Θ, in welchem man die Umwandlung studiert. Dieselbe wird durch einen oktaedrischen Krystall bewirkt, welchen man in die Oberfläche des prismatischen eindrückt und kann dann den Fortschritt der Umwandlung verfolgen.

Verfährt man in dieser Weise, so arbeitet man unter ganz bestimmten Bedingungen und mit prismatischem Schwefel, dessen Entstehungsweise man genau kennt; die letztere kann in der That unter sehr verschiedenen und selbst neuen Bedingungen erfolgen, denn unter dem Einflusse eines krystallinischen Keimes kann man in der überschmolzenen Flüssigkeit die Bildung der Prismen nicht nur bei Temperaturen über 97°, wo sie beständig sind, sondern auch weit niedriger unter dieser Grenze bewirken, wo die prismatische Form nur unbeständig ist.

Wenn man bei diesem Versuche den oktaedrischen Krystall nicht, wie oben gesagt, an der freien Oberfläche des prismatischen Schwefels zerdrückt, sondern im Gegenteile so vorsichtig arbeitet, daſs man letzteren nur mit der Spitze eines Oktaeders berührt, so bemerkt man, wie sich in der festen durchsichtigen Masse allmählich eine opake Masse von genau oktaedrischer Form vorwärts bewegt, bis sie den gesamten prismatischen Schwefel ausfüllt; diese Fortpflanzung der Umwandlung erfolgt mit einer fast ebenso groſsen Genauigkeit und Glätte, wie die der oktaedrischen Krystalle in den flüssigen überschmolzenen Schwefel.

Diese Entglasung nimmt einen eigentümlichen Charakter an, wenn man mit Schwefel arbeitet, der bei einer über seinen Schmelzpunkt gelegenen Temperatur (130°) geschmolzen, bei 90° in prismatischen umgewandelt worden war, und bei einer Temperatur, welche nicht allzu tief unter 97°, z. B. bei 85°, studiert wird; bewirkt man bei der letzteren Temperatur die Entglasung, so sieht man sie sich zu relativer Undurchsichtigkeit innerhalb der durchsichtigen Masse fortpflanzen. Erniedrigt man nach einiger Zeit die Temperatur, so konstatiert man bald, daſs der Rest der Prismen entglast ist, und man ist überrascht, zu finden, daſs die entglaste Region äuſserlich verhältnismäſsig durchsichtig erscheint.

Dieses Resultat läſst sich erklären, wenn man bedenkt, daſs bei der Umwandlung der Prismen in Oktaeder Wärme entwickelt wird, wodurch eine Temperatur erzeugt werden kann, welche hinreichend ist, um die oktaedrischen Elemente zu verkitten, während dieselben bei niedriger Temperatur lose nebeneinander bleiben. In einer folgenden Mitteilung wird der Vf. über die Resultate berichten, welche man erhält, wenn man die Temperaturen T, t, Θ, τ und τ' variiert. (C. r. **100.** 1343—45. [25.*] Mai.)

P. Sabatier, *Über die Zusammensetzung des Wasserstoffsupersulfides und die perlmutterförmige Varietät des Schwefels.* Das in der gewöhnlichen Weise dargestellte Wasser-

stoffsupersulfid ist eine ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung HS_5 bis HS_{10} und scheint ein Gemenge eines Supersulfides von bestimmter Zusammensetzung und unbekannter Natur mit überschüssigem, geschmolzenem Schwefel zu sein. HOFFMANN erhielt durch das Sulfhydrat des Strychninsulfides einen Körper von der Zusammensetzung HS_3. Andere Vff. stellen für das Supersulfid nach Analogie mit dem Wasserstoffsuperoxyd die Formel HS_2 auf und nennen es Wasserstoffdisulfid.

Da das Wasserstoffsupersulfid einen sehr starken Geruch besitzt, so kam der Vf. zu der Annahme, dafs es eine grofse Dampfspannung haben müsse, und versuchte es zu destillieren. Dies gelang bei niedrigem Drucke.

Die Verbindung wird nach THENARD'S Vorschrift bereitet, indem man in konzentrierte, auf -10^0 abgekühlte Salzsäure eine kalte Lösung von Calciumpolysulfid bringt. Die gelbliche, ziemlich beständige Flüssigkeit wird getrocknet und in einen kleinen Destillierapparat gebracht, welcher aus einem kurzhalsigen Ballon mit einer durch Eis gekühlten Kugelröhre besteht; letztere setzt man mit der Luftpumpe in Verbindung. Nachdem bei des Vf's. Versuchen der Druck auf 4—10 mm gesunken war, erhitzte er den Ballon im Wasserbade, worauf die Destillation zwischen 60—85° regelmäfsig erfolgte. Im Anfange zersetzen sich die Dämpfe unter Bildung einer dünnen weifsen Schicht von Schwefel an der inneren Wannd der Kühlröhre. Später kondensiert sich das Supersulfid in farblosen Tropfen, welche herabfliefsen und sich zu Kugeln vereinigen. Zuletzt mufs man bis gegen 90° erhitzen, wobei die Substanz rötlich wird. Die Tröpfchen, die sich dann nahe beim Halse bilden, besitzen eine gelbliche Farbe, als ob eine gewisse Menge Schwefeldampf bei der Destillation mit übergegangen wäre. Schliefslich bleibt in der Kugelröhre eine bewegliche, sehr klare, hellgelbe Flüssigkeit, welche einen äufserst reizenden Geruch besitzt. Bei einem Versuche erhielt der Vf. 4,5 g von dieser Flüssigkeit. Diese Substanz ist sehr beständig, sie läfst sich wägen und analysieren. Der Vf. fand darin im Mittel 58,5 p. c. Schwefel mit Schwefelwasserstoff verbunden. Dieses Resultat führt zu der Formel H_2S_5, welche zwischen HS_3 und HS_2 steht. Die verschiedenen Umstände des Versuches aber führen zu der Annahme der Formel HS_2 für das destillierte Supersulfid. Die farblosen oder sehr wenig gefärbten Tröpfchen, welche sich während der Mitte der Destillation bilden, würden diese Zusammensetzung haben: der überschüssige Schwefel wird durch die im Anfange zersetzte Menge und ohne Zweifel auch durch eine gewisse Dose Schwefeldampf geliefert, welcher von den Dämpfen des Disulfides mit übergerissen wird.

Wenn man Wasserstoffsupersulfid mit gewöhnlichem Äther in einem wohl verschlossenen Gefäfse zusammenbringt, so bleibt der Äther anfänglich klar, dann treten in der Flüssigkeit, besonders wenn man schüttelt, farblose, rhombische, anfänglich irisierende Täfelchen auf, welche bald eine ziemliche Gröfse erlangen. Dieselben Krystalle bilden sich, obgleich langsam, mit Essigäther, sowie auch in Äthyl- und Amylalkohol, doch von geringerem Glanze; die anfangs farblose Flüssigkeit wird milchig und erfüllt sich dann mit perlmutterglänzenden Krystallen. Der Vf. hat festgestellt, dafs diese Krystalle der perlmutterförmige Schwefel sind, welche bereits von GERNEZ beschrieben wurden. Denn wenn man mittels eines Glasstäbchens einige derselben in eine übersättigte Lösung von Schwefel in Benzin bringt, so tritt sofort eine reichliche und rasche Krystallisation ähnlicher Blättchen ein. Dieselben verwandeln sich rasch in undurchsichtigen oktaedrischen Schwefel, besonders in Berührung mit schon gebildeten Oktaedern.

Diese Bildung des krystallinischen Schwefels durch Einwirkung von Persulfid auf Alkohol oder Äther ist stets von einer ziemlich raschen Zersetzung des Sulfides begleitet. Es scheint von der Bildung einer Zwischensubstanz herzurühren, welche sich unter Elimination von perlmutterförmigem Schwefel abscheidet. Dieses für die Geschichte des Persulfides interessante Verhalten liefert ein sicheres und praktisches Mittel zur Darstellung der genannten Varietät des Schwefels. (C. r. **100**. 1346—47. [25.*] Mai.)

Berthelot, *Beiträge zur Geschichte des Schwefels und des Quecksilbers.* In den Pulverfabriken bemerkt man in den Räumen, in welchen das Pulver bei einer begrenzten, nicht über 65° gehenden Temperatur trocknet, einen eigentümlichen Geruch, welcher einigermafsen an den der schwefligen Säure erinnert. Der Vf. hat sich gefragt, ob dieser Geruch vielleicht von einer beginnenden Oxydation des Schwefels unter Entstehung eines niedrigeren Schwefeloxyds herrührt, ein Umstand, der für die Sicherheit in diesen Räumen nicht ohne Belang wäre. Dieser Geruch wird überdies von der Bildung eines eigentümlichen Sublimats begleitet, welches man sammeln kann, wenn man Glasplatten in einiger Entfernung über dem Schiefspulver aufstellt. Der Vf. hat sich einige Gramm dieses Sublimats zu verschaffen gewufst und dasselbe analysiert. Die Analyse ergab 97,84 Schwefel, 0,90 Salpeter, 1,26 Kohle und unbestimmte Substanzen. Es ist also kein Oxyd, sondern reiner Schwefel, welcher bei etwa 60° sublimiert, gemischt mit einer geringen Menge der anderen Pulverbestandteile, welche mechanisch mit fortgerissen sind.

Der beobachtete Geruch ist der des Schwefels selbst. Man bemerkt ihn auch, wenn man Stangenschwefel durch gelinde Reibung erwärmt. Dieser so sublimierte Schwefel ist in Schwefelkohlenstoff vollkommen löslich.

Die dieser langsamen Sublimation, welche 380° unterhalb des Siedepunktes des Schwefels bei normalem Drucke erfolgte, entsprechende Dampfspannung läfst sich auf manometrischem Wege nicht messen. Sie mufs bei gewöhnlicher Temperatur oder etwa 15° gleich Null, oder nahezu gleich Null sein, denn jedenfalls hat noch niemand in den Gefäfsen, in welchen man den Schwefel selbst sehr viele Jahre hintereinander aufbewahrt, ein Sublimat beobachtet, oder höchstens dann, wenn derartige Gefäfse zeitweilig der direkten Bestrahlung durch das Sonnenlicht ausgesetzt gewesen sind.

Der Vf. knüpft hieran eine ähnliche Beobachtung über die Verdampfung des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur. Diese ist allgemein bekannt und die Spannung des Quecksilberdampfes, nach den REGNAULT'schen Formeln berechnet, beträgt bei 20° nur 0,0268 mm. Viele Physiker nehmen an, dafs Dämpfe von so geringer Spannung nicht dieselbe Fähigkeit der unbegrenzten Diffusion besitzen, als Dämpfe von hoher Spannung, d. h. ihre Atmosphäre würde eine begrenzte sein. Gleichwohl scheint die folgende Beobachtung zu zeigen, dafs der Quecksilberdampf diese Fähigkeit auch bei gewöhnlicher Temperatur bewahrt. In einem Laboratorium, in welchem sich eine grofse Quecksilberwanne befand, stand in einem Glasschranke 2 m vom Boden und 2,5 m von der Quecksilberwanne entfernt eine verstöpselte Flasche mit Jod. Es waren weder Quecksilber, noch Ammoniak, noch flüchtige Säuren in dem Schranke, allein derselbe wurde von Zeit zu Zeit geöffnet. Nach mehreren Jahren fand der Vf., dafs der äufsere Teil des Halses in der Umgebung des Stöpsels mit einem Kranze von rotem Quecksilberjodid überzogen war. Dieselbe Beobachtung wurde noch in zwei anderen Sälen neben dem Laboratorium gemacht. Es folgt hieraus, dafs sich der Quecksilberdampf von der Wanne aus in dem ganzen Raume bis zu der Jodflasche hin verbreitet hatte, wo er sich dann unter Bildung von Jodid in der Länge der Zeit allmählich anhäufte. Ferner ergiebt sich, dafs die Chemiker, welche in diesen Räumen (im Collège de France) beschäftigt waren, lange Zeit hindurch Quecksilberdämpfe jedenfalls in nicht unbeträchtlicher Menge eingeatmet hatten, ohne dadurch irgend welche körperliche Nachteile zu erleiden.

Mit Bezug auf die Arbeit von SABATIER über das Wasserstoffsupersulfid und die neue Varietät des Schwefels (siehe oben S. 499), welche zugleich auch von GERNEZ studiert worden ist, erinnert der Vf. daran, dafs diese Varietät mit der von ihm selbst entdeckten zu vergleichen ist, welche sich bildet, wenn man unlöslichen Schwefel in Berührung mit Schwefelwasserstoff bringt. Der Schwefel wird hierdurch in Schwefelkohlenstoff löslich (Ann. Chim. Phys. [3] **49**. 440. 1857) und bei dieser Umwandlung werden 2,7 cal für 1 g Schwefel frei (ebendaselbst [4] **26**. 466. 1872), aber der umgewandelte Schwefel bildet eine besondere isomere Modifikation, welche ihrerseits unter Absorption von — 2,6 cal in oktaedrischen Schwefel umgewandelt werden kann (ebendaselbst 467 und 468). Es wäre interessant, die von GERNEZ beobachtete Varietät in gleicher Weise zu untersuchen, um festzustellen, ob sie mit der vorhergehenden identisch ist. (C. r. **100**. 1326—28. [25.*] Mai.)

Daniel Klein und **Jules Morel**, *Über die Verbindung der tellurigen Säure mit Säuren.* (Ann. Chim. Phys. [6] **5**. 59—83. Mai; C.-Bl. 1884. 740.)

A. Joly, *Über die Sättigung der Phosphorsäure durch Basen.* (Ann. Chim. Phys. [6] **5**. 137—40. Mai; C.-Bl. 1885. 133.)

H. Moissan, *Über das Additionsprodukt* PFl_3Br_2, *welches durch Einwirkung von Brom auf Phosphortrifluorid entsteht.* In zwei früheren Mitteilungen (**84**. 915; **85**. 196) hat der Vf. über die Eigenschaften und die Analyse eines neuen Körpers berichtet, welchen er als Phosphortrifluorid betrachtete. Da die Analyse besondere Schwierigkeiten darbot, so hat er eines der Derivate, welche dieses Gas mit Chlor, Brom und Jod giebt, genau untersucht, um dadurch eine neue Stütze für die Formel PFl_3 zu gewinnen.

Wenn man Chlor auf Phosphortrifluorid einwirken läfst, erhält man ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiges Produkt, welches zur Untersuchung nicht gut geeignet ist. Jod giebt einen festen, in der Wärme gelben, in der Kälte roten Körper, welcher sich erst bei 300—400° bildet, so dafs das Glas, in welchem man den Versuch ausführt, angegriffen wird. Brom endlich bildet bei — 10° einen flüssigen Körper, dessen Eigenschaften und Reaktionen studiert wurden.

Um dieses Additionsprodukt zu erhalten, mufs man den Zutritt der Feuchtigkeit sorgfältig abschliefsen. Das Brom wurde zuerst durch Schwefelsäure vollständig getrocknet und dann in einen kleinen, durch eine Kältemischung gekühlten Ballon gebracht. Das gasförmige Trifluorid passiert eine mit Bimssteinstücken und Schwefelsäure gefüllte und dann eine mit Kalistücken gefüllte Röhre. Sobald es mit dem Brom in Berührung kam, wurde es sofort absorbiert, und die Farbe des Broms verschwand, als das Phosphorfluorid

im Überschusse war. Man erhält auf diese Weise eine leichtbewegliche, bernsteingelbe Flüssigkeit, welche an der Luft noch stärker raucht, als Phosphorperchlorid. Bei Gegenwart von Wasser zersetzt es sich heftig unter Bildung von Bromwasserstoff-, Fluorwasserstoff- und Phosphorsäure. Die Dämpfe wirken energisch auf die Respirationsorgane und veranlassen in wenig Augenblicken eine heftige Reizung der Luftröhre und der Bronchien. Kühlt man diese Flüssigkeit unter — 20° ab, so entstehen kleine blafsgelbe Krystalle, welche, wenn man das Gefäfs aus der Kältemischung nimmt, sofort flüssig werden.

Die Analyse dieses flüssigen Körpers führte zu der Formel PFl_3Br_2.

Wenn man dieses *Phosphorpentafluobromid* PFl_3Br_2 bei gewöhnlicher Temperatur im Laboratorium stehen läfst, so entwickeln sich bei 15° reichliche Mengen Gasblasen, zugleich treten Krystalle auf, und wenn sich die Temperatur langsam erhöht, so nehmen die Krystalle eine schöne gelbe Farbe an. Nach einigen Stunden ist die Flüssigkeit ihrer ganzen Menge nach von diesen Krystallen durchsetzt. Steigt die Temperatur rascher, so erhält man mitunter durchsichtige rubinrote Krystalle, welche an der Luft rauchen, Feuchtigkeit anziehen und dann zerfliefsen. Jedesmal, wenn die Sättigung des Broms durch das Phosphortrifluorid nicht bis zum Exzefs getrieben wird, erhält man die roten Krystalle.

Bereitet man die flüssige Verbindung PFl_3Br_2 bei — 10°, bringt sie in eine geschlossene Röhre und überläfst sie dann sich selbst, so scheiden sich bald die gelben Krystalle ab. In zwölf Stunden ist die Umwandlung vollständig. Wird die Röhre dann unter Quecksilber geöffnet, so kann man daraus ein Gas sammeln, dessen Eigenschaften mit denen des Phosphorpentafluorids von THORPE übereinstimmen; dasselbe hat einen stechenden Geruch, raucht stark an der Luft und wird durch Wasser sofort zersetzt. Der feste Körper, welcher in der Röhre bleibt, mag er nun gelb oder rot sein, hat immer dieselbe Zusammensetzung; er enthält 7,19 Phosphor und 92,81 Brom. Er ist also Phosphorpentabromid PBr_5.

Hieraus ergiebt sich, dafs sich die Verbindung PFl_3Br_2 bei einer geringen Temperaturerhöhung in Phosphorpentafluorid und Phosphorpentabromid nach der Gleichung spaltet:

$$5\,PFl_3Br_2 = 3\,PFl_5 + 2\,PBr_5.$$

Der Vf. hat diese Gleichung zu verifizieren versucht und zu diesem Zwecke einen Strom von reinem und trocknem Phosphortrifluorid in eine ausgezogene Röhre geleitet, welche ein bekanntes Gewicht von Brom enthielt. Am Ende dieses kleinen Apparates befand sich eine Kugelröhre, welche mit einer durch Salpetersäure angesäuerten Lösung von Silbernitrat gefüllt war, um die Bromdämpfe, welche mit fortgerissen werden konnten, zu absorbieren. Diese Quantität wurde von dem Gewicht des zum Versuche verwendeten Broms abgezogen. Nach der Sättigung des Broms wurde die Röhre an der Lampe zugeschmolzen und gewogen, und aus ihrer Gewichtszunahme berechnete man die Zusammensetzung des Körpers PFl_3Br_2 und erhielt 64,51 Br gegen 35,49 PFl_3. Gefunden wurde bei Anwendung von 3,539 g Brom: 64,02 Br und 35,9 PFl_3.

Die geschlossene Röhre wurde im Laboratorium gelassen und zwei Tage nachher in der Quecksilberwanne geöffnet. Das Phosphorpentafluorid wurde aufgefangen, dann die Röhre verschlossen und gewogen. Man erhielt auf diese Weise das Gewicht des Pentafluorids und Pentabromids, welche durch Spaltung entstanden waren. Die obige Reaktionsformel verlangt 30,47 Pentafluorid und 70,53 Pentabromid; gefunden wurde 29,46 des ersteren und 69,51 des letzteren. Die Differenz von etwa 1 p. c. rührt daher, dafs die Röhre zuerst voll Luft, dann voll Trifluorid und endlich voll Pentafluorid gewogen wurde, da die Korrektionen, die man hiernach hätte anbringen können, nur annähernd gewesen wären, so hielt es der Vf. für richtiger, die Zahlen so zu geben, wie er sie erhalten hat.

Der in der Röhre zurückbleibende feste Körper wurde nicht nur auf Grund seiner Analyse, sondern auch seiner Eigenschaften als Phosphorpentabromid erkannt. E. BAUDRIMONT (Inaug. Diss. Paris. 1864) hat zuerst gezeigt, dafs das Phosphorpentabromid in zwei isomeren Zuständen existiert, welche man in gelben oder in roten Krystallen erhalten kann. Die roten Krystalle, welche der Vf. erhielt, wurden durch Reiben gelb; sie verflüchtigten sich beim Erwärmen in einer geschlossenen Röhre, ohne zu schmelzen; zersetzten sich dabei aber partiell. Bei der Abkühlung trat wieder Verbindung ein. Wurden sie in einem indifferenten Gase gelinde erwärmt, so entliefsen sie Brom unter Zurücklassung von flüssigem Phosphorpentabromid PBr_5. Alle diese Reaktionen stimmen gut mit dem Verhalten des Phosphorpentabromids überein. (C. r. **100**. 1348—50. [25.*] Mai.)

Recoura, *Über ein Chlorhydrat des Chromchlorürs.* Die Salzsäure kann sich mit den Metallchloriden verbinden unter Bildung von Chlorhydraten derselben. BERTHELOT hat den allgemeinen Charakter dieser Erscheinung konstatiert und die thermischen Ver-

hältnisse bestimmt. Ähnliche Verbindungen hat auch DITTE untersucht. Der Vf. beschreibt eine solche des Chromchlorürs.

In eine ziemlich konzentrierte Lösung von Chromchlorür leitet man einen Strom von trocknem, von Sauerstoff völlig befreitem Chlorwasserstoffgas. Das Gefäfs mufs man abkühlen, da durch die Lösung des Salzsäuregases eine beträchtliche Temperaturerhöhung eintritt. Nach einiger Zeit bildet sich ein mehr oder weniger dunkelblau gefärbter, krystallinischer Niederschlag. Jenachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger reich an Chromchlorür ist, so schied die Salzsäure zuerst entweder das Chlorür selbst, welches dunkelblau ist, oder ein Chlorhydrat desselben, welches hellblau ist, ab. Setzt man die Einleitung des Gases längere Zeit fort, so nimmt der Niederschlag an Menge zu, und wenn die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt ist, so ändert der bereits gebildete Niederschlag plötzlich seine Farbe und wird in kurzer Zeit bläulichweifs.

Von jetzt ab tritt keine Veränderung mehr ein. Die Verbindung bildet ein bläulichweifses Pulver. Sie dissociiert sich schon bei 20° in ihrer Mutterlauge unter fortdauernder Entwicklung von Wasserstoffgas. Bei 0° ist sie innerhalb der Lösung beständig. Die Analyse ist schwierig, nicht nur wegen der eintretenden Dissociation, sondern auch deshalb, weil man den Zutritt jeder Spur Sauerstoff verhüten mufs. Der Vf. hat das Salz mehrmals mit luftfreiem Benzin ausgewaschen und zuletzt in einem Strome von von Sauerstoff völlig freiem Chlorwasserstoffgase getrocknet. Es ergab sich die Zusammensetzung $HCl.3(CrCl).13HO$. (C. r. **100**. 1227—28. [11.*] Mai.)

Leop. Schneider, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Chromeisenlegierungen.* (Österr. Ztschr. **33**. 297—98.)

Leop. Schneider, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Wolframeisenlegierungen.* (Österr. Ztschr. **33**. 257—60.)

Thomas Turner, *Über die Veränderung der Zusammensetzung des Gufseisens.* Der Vf. macht Mitteilungen über einige Versuche, die er unternommen hat, um aus einer Gufseisensorte, welche 9,80 Silicium, 1,95 Mangan und 1,81 Kohlenstoff enthielt, das Mangan zu beseitigen. Das Eisen wurde mit verschiedenen Substanzen geschmolzen und das Schmelzprodukt analysiert. Da das Mangan leichter oxydierbar ist, als das Eisen, so stand zu erwarten, dafs durch Ferrosilikat das Mangan beseitigt werde, ohne dafs die anderen Bestandteile eine Veränderung erlitten. Es ergab sich indessen, dafs dadurch weder der Gehalt an Silicium, noch an Mangan geändert wurde. Andere Versuche mit Substanzen, welche entweder an Kieselsäure oder an Eisenoxyd reich waren, ergaben, dafs das aktive Agenz bei der Oxydation des Mangans das Eisenoxyd ist: es war unmöglich, auf irgend eine Weise den konstituierenden Bestandteil des Eisens zu entfernen, ohne das Verhältnis der anderen wesentlich zu ändern; das beste Verfahren, ein Eisen von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, besteht darin, von reinem Eisen auszugehen und dasselbe mit den gewünschten Substanzen zusammen zu schmelzen. (Chem. N. **51**. 235. 15. [7.] Mai. London, Chem. Soc.)

S. M. Jörgensen, *Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen.* V. *Über die Sulfatopurpureokobaltsalze.* Saures Sulfatopurpureokobaltsulfat, $(SO_4)_2.(Co_2.10NH_3).2SO_4H.4H_2O$; normales Sulfatopurpureokobaltsulfat, $(SO_4)_2.(Co_2.10NH_3).SO_4.H_2O$; Sulfatopurpureokobaltnitrat, $(SO_4)_2.(Co_2.10NH_3).2NO_3$; Sulfatopurpureokobaltbromid. $(SO_4)_2.(Co_2.10NH_3).Br_2$.; Sulfatopurpureokobaltplatinchlorid, $(SO_4)_2.(Co_2.10NH_3).PtCl_6.2H_2O$. (J. pr. Chem. **31**. 262—72. Anf. Mai. [1. März.] Kopenhagen.)

T. E. Thorpe, *Über die Sulfide des Titans.* Leitet man eine Mischung von Schwefelwasserstoff- und Schwefelkohlenstoffdämpfen, beide in wohl getrocknetem Zustande, über Titanoxyd, TiO_2, bei der durch den FLETCHER'schen Ofen zu erreichenden höchsten Temperatur, so findet keine Einwirkung statt; waren die beiden Gase aber nicht so flüchtig getrocknet, so wird das Oxyd in das bisher unbekannte Titansesquisulfid, Ti_2S_3, umgewandelt. Dieses ist ein grünschwarzes Pulver. Das Monosulfid, TiS, wird erhalten, wenn man das Sesquisulfid in trocknem Wasserstoffe erhitzt. (Chem. N. **51**. 260. 29. [21.] Mai. London, Chem. Soc.)

T. E. Thorpe, *Notiz über die Bildung von Titantrichlorid.* Wird Titantetrachlorid mit Quecksilber in einem Glasrohre eingeschmolzen und geschüttelt, so dafs sich das Quecksilber in feine Kügelchen teilt, so bildet sich nach einiger Zeit ein violettes Krystallpulver, und nach einigen Tagen ist der Inhalt der Röhre nicht mehr flüssig. Das Tetrachlorid ist hierbei allmählich in violettes Titantrichlorid umgewandelt worden, und zwar durch die Einwirkung des fein verteilten Quecksilbers unter gleichzeitiger Bildung von Calomel. Die Umwandlung erfolgt rascher, wenn man die Röhre in ein Wasserbad bringt; bei 98° ist sie bereits nach einer halben Stunde vollendet. Erhitzt man aber auf 200—250°, so findet die umgekehrte Zersetzung statt, indem sich wiederum Titantetra-

chlorid bildet und metallisches Quecksilber abscheidet. Diese alternierende Bildung von festem violetten Trichlorid und farblosem flüssigen Tetrachlorid in Berührung mit Quecksilber oder Calomel kann sehr beliebig oft wiederholt werden und bietet ein interessantes Beispiel dar, um die Abhängigkeit der chemischen Reaktion von der Temperatur zur Anschauung zu bringen.

FRIEDEL und GUÉRIN (Ann. Chim. Phys. [5.] **8.** 24) erhielten das violette Chlorid durch Einwirkung von molekularem Silber auf das Tetrachlorid, allein in diesem Falle war eine Temperatur von 200° nötig, um die Umwandlung zu bewirken. Bei noch höherer Temperatur tritt ebenso wie beim Quecksilber wieder die umgekehrte Reaktion ein. (Chem. N. **51.** 260—61. 29. [21.] Mai. London, Chem. Soc.)

4. Organische Chemie.

Carl Amthor, *Über rechtsdrehenden Naturhonig.* Beitrag zur Kenntnis des Honigs. (Rep. anal. Chem. **5.** 163—66. Mitte Mai. Straßburg i. E.)

A. Verneuil, *Über die gleichzeitige Einwirkung von Sauerstoff und Haloidsäuren auf Selenharnstoff.* Vor kurzem (S. 119) hat der Vf. gezeigt, daß der Selenharnstoff in verdünnter salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Luft in das Chlorhydrat des Oxytriselenharnstoffes, $C_6N_6H_{12}Se_3O_2.2HCl$, übergeht. Dieses Produkt ist das Resultat der ersten Einwirkung der Salzsäure und des Sauerstoffes auf den Selenharnstoff, denn wenn man es in der Flüssigkeit läßt, so verschwindet es bald vollständig und wird durch einen gelben krystallinischen Körper ersetzt. Diese Umwandlung, welche das Resultat einer längeren Einwirkung von Luft und Salzsäure ist, verlangt wie jenes, die gleichzeitige Einwirkung von Chlorwasserstoff und Sauerstoff. Der letztgenannte Körper besitzt die Zusammensetzung $(C_2N_2H_4Se_2)_2Cl_2$. Durch wässerige Alkalien und durch die Carbonate von Calcium und Barium wird er zersetzt, indem die Hälfte des darin enthaltenen Selens niedergeschlagen wird. Die Flüssigkeit enthält Cyanamid und Selenharnstoff in den durch die folgende Gleichung angegebenen Verhältnissen:

$$(C_2N_2H_4Se_2)_2Cl_2 + 2BaO.HO = 2Se + C_2N_2H_2 + C_2N_2H_4Se_2 + 4HO + 2BaCl.$$

Der Vf. betrachtet diese neue Verbindung nicht als ein gechlortes Additionsprodukt, wie es nach der Formel scheinen könnte, sondern als die Verbindung eines zweifach salzsauren Selenharnstoffes mit 1 Äq. Selenharnstoff, so daß die Formel:

$$C_2N_2H_2(HCl)_2Se_2.C_2N_2H_4Se_2$$

zu schreiben sein würde. In der That kann man nicht annehmen, daß bei der Art, wie der Körper sich bildet, durch die Einwirkung des Sauerstoffes der Luft auf Salzsäure Chlor frei würde. Vielmehr ist es der Wasserstoff des im Selenharnstoff enthaltenen Selenwasserstoffes, welcher mit dem Sauerstoffe der Luft Wasser bildet und durch 2 Äq. Chlorwasserstoffsäure ersetzt wird. Der auf diese Weise gebildete zweifach salzsaure Selenharnstoff verbindet sich durch Addition mit 2 Äq. Selenharnstoff, um den obigen Körper zu bilden. Da das Molekül desselben nur 1 Mol. substituierten Selenharnstoff enthält, so erklärt sich die Zersetzung, welche er durch alle die Körper, die ihm Salzsäure entziehen können, erleidet, sehr leicht; besonders die Fällung der Hälfte des in ihm enthaltenen Selens zugleich mit der entsprechenden Menge Cyanamid. Der Selenharnstoff, welcher nach der Sättigung in Lösung bleibt, ist derjenige, welcher in dem Molekül als Additionsäquivalent existiert.

Das Chlorhydrat des Oxytriselenharnstoffes ist die Verbindung des vorhergehenden Körpers mit 1 Äq. Selenharnstoff, d. h. das Resultat der Verbindung des zweifach salzsauren Selenharnstoffes mit 2 Äq. Selenharnstoff. Man kann es in der That aus Selenharnstoff und der Verbindung $C_2N_2H_2(HCl)_2Se_2.C_2N_2H_4Se_2$ herstellen, indem man die gesättigten Lösungen derselben in äquivalentem Verhältnisse mischt und schwach abkühlt; es krystallisiert dann das Chlorhydrat des Oxytriselenharnstoffes sofort. Der letztere Körper enthält also seinen Sauerstoff im Zustande von Wasser und muß die Formel:

$$C_2N_2H_2(HCl)_2Se_2(C_2N_2H_4Se_2)_2.2HO$$

erhalten.

Bromwasserstoff wirkt genau in derselben Weise wie Chlorwasserstoff auf den Selenharnstoff.

Mit Jodwasserstoff hat der Vf. bis jetzt noch keine dem salzsauren Oxytriselenharnstoffe identische Verbindungen erhalten können. Es bildet sich unmittelbar die Verbindung:

$$C_2N_2H_2(HJ)_2Se_2C_2N_2H_4Se_2.$$

Im ganzen ergiebt sich, dafs der Sauerstoff und die Haloidsäuren auf den Selenharnstoff in zwei Phasen einwirken, welche durch die folgenden Gleichungen dargestellt werden:

$$3C_2N_2H_4Se_2 + 2O + 2HCl = C_2N_2H_2(HCl)_2Se_2.(C_2N_2H_4Se_2)_2 2HO$$
$$2C_2N_2H_2(HCl)_2Se_2.(C_2N_2H_4Se_2)_2 2HO + 2O + 2HCl = 3C_2N_2H_2(HCl)_2Se_2C_2N_2H_4Se_2 + 6HO.$$

(C. r. **100**. 1296—98. [18.*] Mai.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Teixeira-Mendes, *Über die Mikroben, welche sich in den Filtern der Zuckerfabriken und der Raffinerien entwickeln.* Es kommt zuweilen vor, dafs die Süfswasser der grofsen Raffineriefilter trübe und von schwach gelblich weifser Farbe werden. In einem Reagensröhrchen geschwenkt, zeigen sie seidenartige Streifen, die besonders in reflektiertem Lichte deutlich sichtbar sind. Anfangs zeigen die Süfswasser einen Geruch nach saurer Milch, dann werden sie saurer, riechen mehr und mehr nach Buttersäure, geben mit Ammoniak einen Niederschlag von kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, und endlich führen sie feine Knochenkohle mit sich und werden schwarz. Alsdann ist das Übel sehr vorgeschritten, und man thut am besten, die Fabrik still zu stellen, und die ganze Filterstation zu reinigen und alles auszukalken.

Der Vf. hat eine mikroskopische Untersuchung zu verschiedenen Zeiten in mehreren Raffinerien und Zuckerfabriken ausgeführt und stets, ohne Ausnahme, bei dünnen, während der Filtration trüb gewordenen Sirupen, Dünnsäften oder Süfswassern das Sehfeld des Mikroskops von mikroskopischen Organismen erfüllt gefunden, welche der Familie der Spaltpilze, namentlich der Gattung Bacillus angehörten, und in allen Fällen waren diese Organismen hinreichend zahlreich, um daraus die Trübung der Flüssigkeit zu erklären.

Wenn man vergleichsweise zwei Flaschen desselben kaum opalisierenden Süfswassers, die eine in Eis, die andere bei 35—40° stehen läfst, so findet man am anderen Tage in der warm gehaltenen eine viel trübere Flüssigkeit als in der kalten, woraus folgt, dafs die Mikroben in der Entwicklung begriffen und fortpflanzungsfähig sind.

Durch Kulturversuche sind die Arten dieser Mikroben näher festgestellt worden und im Original durch Abbildungen erläutert. Die beobachteten Arten gehören alle zur Gattung Bacillus, der einzigen, welche Dauersporen liefern, die der Siedetemperatur widerstehen, welcher die Zuckerfabrikationsprodukte vor der Filtration unterworfen werden. (Bull. de l'assoc. des chim. **3**. Heft 3; Ztschr. d. Ver. f. Rüben-Zuckerind. **22**. 396—406.)

Sheridan Lea, *Über das koagulierende Ferment der Samen von Withania coagulans.* Die Samen dieses in Indien kultivierten Gewächses enthalten ein koagulierendes Ferment, welches der Vf. folgendermafsen isoliert hat. Zur Extraktion der Samen benutzte man Wasser oder eine fünfprozentige Kochsalzlösung oder eine zweiprozentige Salzsäurelösung, oder auch eine dreiprozentige Natriumcarbonatlösung. Die mit Salzwasser oder durch Carbonat hergestellten Extrakte sind die wirksamsten. Das Ferment verliert seine Wirksamkeit, sobald man es eine bis zwei Minuten zum Sieden erhitzt. Das koagulierende Prinzip ist in Glycerin löslich und wird durch Alkohol gefällt. Es läfst sich ohne Veränderung seiner Eigenschaften auflösen. Eine sehr kleine Menge genügt, um die Koagulation des Kaseïns zu bewirken, ein Überschufs aber beschleunigt dieselbe. Das Koagulum gleicht ganz demjenigen, welches durch Lab erhalten wird.

Unglücklicherweise besitzt das Extrakt eine dunkelbraune Farbe, und es war nicht möglich, den Farbstoff ohne Zerstörung des Fermentes zu beseitigen. Selbst Tierkohle und Kaolin zerstören dasselbe. Man mufs deshalb die Extrakte so konzentriert als möglich darstellen, damit man sie in sehr kleinen Dosen anwenden kann. Zu diesem Zwecke maceriert man 40 g gepulverte Samenkörner 24 Stunden in 154 ccm Salzwasser von 5 p. c. Das filtrierte Extrakt koaguliert das 100fache Volum Milch in 24 Stunden oder das 25fache Volum in einer Stunde. In diesem Falle ist das abgeschiedene Kaseïn fast weifs. Versuche im grofsen haben gezeigt, dafs sich das Ferment mit Vorteil als Ersatz für Lab in der Käsefabrikation benutzen läfst. Wenn es sich darum handelt, ein versendbares Extrakt für den Handel darzustellen, so wendet der Vf. eine fünfzehnprozentige Kochsalzlösung an und setzt vierprozentigen Alkohol hinzu. (Journ. Pharm. Chim. [5] **11**. 563—64.)

J. Reinke, *Über die chemische Wirkung des Lichts auf das Chlorophyll.* Um die Funktion des Chlorophylls in der belichteten Pflanzenzelle zu erkennen und zu analysieren, darf man keine der bekannten Beziehungen zwischen Licht und Chlorophyll aufser Acht lassen; dahin gehört in erster Reihe die bekannte Thatsache, dafs das den Pflanzenzellen durch Lösungsmittel entzogene Chlorophyll und die aus demselben zu gewinnenden

übrigen Chlorophyllfarbstoffe eine Zersetzung durch das Sonnenlicht erfahren, die wir als einen durch das Licht vermittelten Oxydationsprozefs auffassen dürfen.

Dafs das Chlorophyll auch innerhalb der Pflanzenzellen eine Verbrennung durch das Licht erfahren kann, ist zweifellos; allein eine Bleichung desselben läfst sich experimentell nur bei Anwendung hoher Lichtintensitäten herstellen. Viel leichter hingegen gelingt bekanntlich die Zersetzung des einen oder anderen in einem Lösungsmittel aufgenommenen Chlorophyllfarbstoffes, wobei wiederum bei gleicher Beleuchtungsstärke die Geschwindigkeit der Zersetzung vom Lösungsmittel abhängt. Dieser Einfluſs des Lösungsmittels scheint auch in der Resistenz des Chlorophylls der Blätter seinen Ausdruck zu finden; hingegen wird der durch Eindampfen aus alkoholischer Lösung gewonnene, feste Chlorophyllfarbstoff besonders schnell durch das Licht zerstört.

Vf. nimmt nun an, dafs die lichtempfindliche Atomgruppe des Farbstoffes der Zellen die gleiche ist, welche auch in den alkoholischen Extrakten, im Chlorophyllan, im Alkalichlorophyll u. a. fortbesteht, wenn auch hier in unwesentlichen, durch Nüancen des Spektrums sich zu erkennen gebenden Modifikationen. Diese Atomgruppe ist durch eine starke Absorption der weniger brechbaren Lichtstrahlen ausgezeichnet, welche in den einzelnen Verbindungen dieser Atomgruppe nur sehr unwesentliche, sekundäre Änderungen zeigt. Wenn nun die Sauerstoffausscheidung sich als eine Funktion der Absorptionskurve dieser Atomgruppe herausgestellt hat, so mufs es ein besonderes Interesse haben, zu prüfen, wie sich die Oxydationswirkung des Sonnenlichtes zum Absorptionsspektrum dieser Atomgruppe verhält, eine Aufgabe, die, wenn man die obige Voraussetzung der wesentlichen Identität der Atomgruppe in den verschiedenen Chlorophyllfarbstoffen acceptiert, durch Untersuchung der am leichtesten am Lichte zersetzbaren Lösungen solcher Farbstoffe in Angriff zu nehmen war.

Bereits mehrfach sind Versuche unternommen worden, die Abhängigkeit der Zersetzung eines Chlorophyllfarbstoffes von den einzelnen Regionen des Sonnenspektrums festzustellen; aber zur Sonderung der Strahlengattungen waren nur farbige Lösungen und zur Feststellung der eingetretenen Zersetzung der Augenschein benutzt. Vf. hat bei seiner Arbeit nach beiden Seiten exaktere, der Messung zugängliche Methoden verwendet. Als Lichtquellen benutzte er das normale Sonnenspektrum, welches er mittels des von ihm angegebenen Spektrophors in sieben gesondert zu verwertende Abschnitte zerlegte. Dasselbe besteht aus sieben nebeneinander stehenden Cylinderlinsen, auf deren ebene Seiten das normale Spektrum so geworfen wird, dafs jede Linse einen bestimmten Teil des Spektrums erhält und in einen 5 mm breiten Streifen konzentriert. Die einzelnen Linsen umfassen folgende Spektralbezirke in Wellenlängen: Linse I λ 750 bis λ 710 (dunkelrot); II λ 700 bis λ 660 (rot); III λ 650 bis λ 610 (orange); IV λ 600 bis λ 560 (gelb); V λ 550 bis λ 510 (grün); VI λ 500 bis 460 (blau); VII λ 450 bis λ 410 (violett). Zur quantitativen Messung der Zersetzung des Chlorophylls in den Lösungen bediente er sich des VIERORDT'schen Absorptionsspektralphotometers, wobei er sich auf das Absorptionsband I des Chlorophyllspektrums beschränkte, welches bekanntlich für das lebende Chlorophyll und die zahlreichen, löslichen Chlorophyllfarbstoffe in gleicher Weise charakteristisch ist.

Die Hauptfrage, welche bei der Untersuchung zu beantworten war, läfst sich somit folgendermafsen präzisieren: in welcher Weise ist die Zerstörung derjenigen Atomgruppe im Chlorophyllmolekül, für welche das Absorptionsband I charakteristisch ist, abhängig von der Schwingungszahl der Lichtstrahlen. Bei der Beurteilung des Effektes mufs jedoch beachtet werden, dafs die Konzentration der Lösungen insofern von Einfluſs ist, als durch die oberflächlichen Schichten das wirksame Licht absorbiert wird, die dahinter liegenden Schichten also von demselben gar nicht erreicht werden. Die Versuche wurden mit Chlorophyll von Helianthus annuus angestellt und Messungen an konzentrierten und verdünnten Lösungen des Alkohol- und des Benzolextraktes gemacht; die Ergebnisse sind zu Mittelwerten vereinigt und durch eine Kurve graphisch dargestellt.

Als Ergebnis dieser Beobachtungen springt zunächst in das Auge, dafs in vollkommener Übereinstimmung sämtlicher Versuche sich folgende Reihe der Strahlengruppen ergiebt, wenn man sie nach ihrer chlorophyllzerstörenden Kraft ordnet: Rot, Orange, Violett, Gelb, Blau, Dunkelrot, Grün. Diese Reihenfolge zeigt, dafs der Grad der chlorophyllzerstörenden Kraft offenbar eine Funktion ist des Ganges der Absorption in einer Chlorophylllösung. Das absolute Maximum dieser Kraft coincidiert mit dem Absorptionsmaximum zwischen *B* und *C* des Spektrums, die Kurve fällt von da steil ab zum Ultrarot, langsamer durch Orange und Gelb zum Grün, wo ihr Minimum wieder mit dem Absorptionsminimum zusammenfällt, um sich dann durch das Blau zu einem zweiten kleineren Maximum im Violett zu erheben.

Auf grund des durch diese Versuche festgestellten Satzes, dafs die Zerstörung des Chlorophylls durch die Sonnenstrahlen nach Mafsgabe ihrer Absorption geschieht, und weil es zweifellos ist, dafs die Zerstörung des Chlorophylls durch das Licht in der Weise

zu denken ist, dafs die absorbierten Lichtschwingungen die Atome des Chlorophylls in lebhaftere Bewegungen versetzen, welche ihre Verbindung mit Sauerstoff beschleunigen, ist Vf. geneigt, der von TIMIRIAZEFF (S. 330) angeregten und von ENGELMANN vertretenen Hypothese beizutreten, dafs das Chlorophyll bei der Kohlensäurezerlegung in lebenden Zellen als Sensibilisator wirkt, indem es die Sonnenenergie auf das farblose Protoplasma und die Kohlensäure überträgt, wenn diese zugegen sind, hingegen in Lösungen ohne Kohlensäure Oxydationen veranlafst. (Botan. Ztg. **43**. Nr. 5—9; Ntf. **18**. 202—3.)

J. B. Lawes und **J. H. Gilbert**, *Über die Zusammensetzung der Ackerböden.* (Chem. N. **51**. 233—35. 15. Mai; Journ. Chem. Soc. **47**. 380—423. Juni.)

O. Corenwinder, *Einfluſs der mineralischen Substanzen auf das Wachstum der Zuckerrübe.* (Ann. agronomiques de la Sucrerie indigène **24**. 630. 665. 694; SCHEIBLER's N. Z. **14**. 229—35.

E. Pflüger und **K. Bohland**, *Über die Gröfse des Eiweifsumsatzes bei dem Menschen.* (PFLÜGER's Archiv **36**. 165—68. Physiol. Laboratorium. Bonn.)

Worm-Müller, *Die Ausscheidung des Zuckers im Harne nach Genufs von Kohlenhydraten bei Diabetes mellitus.* Erste Abhandlung. (PFLÜGER's Archiv **36**. 172—208. Physiol. Institut. Christiania.)

A. Villiers, *Über die pathologischen Harne.* BOUCHARD und POUCHET hatten die Existenz von Alkaloiden im normalen Harne angezeigt. Eine genaue, von dem Vf. über diesen Gegenstand ausgeführte Untersuchung hat zu anderen Resultaten geführt und gezeigt, dafs diese Alkaloide nur im pathologischen Harn existieren. (C. r. **100**. 1246—48. [11.*] Mai.)

Friedrich Renk, *Die elektrische Beleuchtung des königl. Hof- und Nationaltheaters in München nebst Bemerkungen über den „Glanz" des elektrischen Glühlichtes.* Die Versuche, welche zunächst bei leerem Hause angestellt worden sind, stehen in Einklang mit den von PETTENKOFER unter gleichen Verhältnissen im königl. Residenztheater ausgeführten (**84**. 205), sie beweisen:

1. Eine beträchtliche Verschlechterung der Luft durch die Gasbeleuchtung, sowohl Temperatur als Kohlensäuregehalt derselben anlangend, welche Verschlechterung sich jedoch nur auf die oberen Schichten der Luft des Zuschauerraumes erstreckt; 2. völlig indifferentes Verhalten der elektrischen Beleuchtung bezüglich der Luftbeschaffenheit; 3. eine ergiebige ventilatorische Wirkung des Bühnenraumes auf den Zuschauerraum.

Auf grund von Parallelversuchen, welche bei gut besetzten und ausverkauftem Hause angestellt worden sind, läfst sich der Einfluſs der elektrischen Beleuchtung — gegenüber der Gasbeleuchtung — auf die Beschaffenheit der Luft dahin zusammenfassen, dafs die Luft im Hause während der Vorstellungen: 1. nicht mehr so hohe Temperaturen erreicht, wie früher bei der Gasbeleuchtung, was besonders dem Galleriepublikum zu gute kommt; 2. dafs sie reiner bleibt, d. h. weniger Kohlensäure und gar keine Rauchbestandteile mehr enthält; 3. dafs ihr nicht mehr soviel Feuchtigkeit beigemischt wird, und 4. dafs die Qualität derselben eine viel gleichmäfsigere für alle Teile des Zuschauerraumes geworden ist, wie bei der Gasbeleuchtung.

Vf. macht schliefslich noch auf die intensiven Blendungserscheinungen aufmerksam, welche bei elektrischem Lichte hervorgebracht werden; dieselben lafsen sich aber durch Anwendung von Glocken aus matt geätztem Glase leicht vermeiden. Bei letzterer Vorrichtung tritt zwar ein Verlust bis 23 p. c. der Helligkeit ein, doch mufs derselbe als ein Tribut erachtet werden, den wir im Interesse unserer Augen entrichten, und der in Anbetracht der sanitären Vorteile der elektrischen Beleuchtung nicht so grofs erscheinen wird. (Archiv f. Hygieine **3**. 1—38. Hygiein. Institut München.)

J. v. Fodor, *Mitteilungen aus dem hygieinischen Institute der Budapester Universität.* (Forts. **85**. von 70 und 170.)

11. *Über die Wirkung des reinen und verunreinigten Trinkwassers,* von H. SCHUSCHNY und JOH. FODOR. Das Ergebnis der Untersuchung ist das folgende:

1. Von in chemischer Beziehung verhältnismäfsig reinem Brunnenwasser (zu den Versuchen dienten Budapester Wasser mit einem Trockenrückstande (110°) von 1100—290 mg, organischer Substanz 43—17 mg, Chlor 85—19 mg und Salpetersäure 182—0 mg im Liter) können 10 p. c. des Körpergewichtes entsprechende Mengen Kaninchen in den meisten Fällen ohne nachfolgende bedeutendere Gesundheitsstörungen subkutan einverleibt werden. 2. In gut ausgekochtem Zustande kommen dem relativ reinen Wasser von der nämlichen relativen Menge bei subkutanen Injektionen noch schwächere Wirkungen zu, als dem nicht gekochten Wasser. 3. Von ungekochtem verunreinigten Brunnenwasser (mit 5850—1100 mg Trockenrückstand, 418—33 mg organischer Substanz, 578—71 mg Chlor, 1184—5 mg Salpetersäure und 58,3—0,1 mg Ammoniak im Liter) wird der tierische Organis-

mus häufiger angegriffen, als von reinem Wasser; es treten stärkere Schwankungen — erst Steigen, dann Fallen — der Temperatur, häufig auch Diarrhöen ein, und in manchen Fällen gehen die Kaninchen unter den Symptomen der putriden Infektion zu grunde. Doch ist selbst das chemisch unreinste Wasser häufig genug ohne alle nachteilige Wirkung auf die Gesundheit der Tiere. Typhöse Erscheinungen werden an den Kaninchen selbst dann nicht beobachtet, wenn das Wasser aus Häusern mit auffallend häufiger Typhusmortalität herrührt. 4. Durch Stehen bei Bruttemperatur, mit oder ohne Zusatz von Nährstoffen wird die Fähigkeit, putride Infektion zu erzeugen, erhöht.

Nachdem festgestellt worden, daſs chemisch verunreinigte Wässer in der Mehrzahl der Fälle eine wenn auch schwache Infektionskraft besitzen, muſs gefolgert werden, daſs verunreinigtes Wasser auf den einzelnen Menschen, mithin auch auf den allgemeinen Gesundheitszustand, nachteilig einzuwirken vermag. Die Wirkung ist derart aufzufassen, daſs das unreine Wasser eine schwache putride Infektion verursacht und dieselbe immer wieder von neuem hervorruft, hierdurch Gesundheit und Widerstandskraft des Menschen untergräbt und denselben zu Typhus, Cholera, Enteritis etc. disponiert.

12. *Über die Bleirohre der Wasserleitungen*, von S. STEINER. Vf. wies in dem Wasser der Hausleitung des Budapester hygieinischen Institutes Blei nach, und zwar mehr in den durch langsames Auslaufen entnommenen Proben, als in den bei raschem Strome erhaltenen Wassermengen. Im Rohre 24 Stunden lang gestandenes Wasser enthielt 1,224 mg, nach 48 stündigem Stehen 1,7 mg, nach sieben Tagen 3,25 mg und nach einem Monate sogar 4,7 mg Blei im Liter.

13. *Über die Luft in Hörsälen*, von H. SCHUSCHNY. (Schluſs folgt.)

(Arch. f. Hygieine **3**. 118—28.)

C. Weigelt, O. Saare und **L. Schwab**, *Die Schädigung von Fischerei und Fischzucht durch Industrie- und Hausabwässer.* Eine experimentelle Studie. (Arch. f. Hygieine **3**. 39—117; Landw. Vers.-Stat. f. Elsaſs-Lothringen. Rufach.)

Kleine Mitteilungen.

Feilen und Raspeln zu schärfen. Man bereitet sich ein Säurebad aus 1 Tl. Salpetersäure, 3 Tln. Schwefelsäure und 7 Tln. Wasser bestehend. In dieses Bad führt man nun die zu schärfenden Feilen ein, nachdem man sie von Unreinigkeiten und fetten Körpern gereinigt hat. Die Dauer des Bades beläuft sich auf zehn Sekunden bis auf fünf Minuten, je nach dem Grade der Abnützung der Feilen, ihren Dimensionen und namentlich ihrer Feinheit und Härte des Korns. Das Schärfen eines sehr weichen und sehr feinen Kornes geschieht weit schneller, als das eines sehr harten und sehr groben, ja dieses letztere kann eines Bades von noch längerer Zeit bedürfen, als die eben angeführte. In dem Maſse, als sich die Wirkung der Säuren infolge ihrer Verbindung mit dem Eisen oder Stahl schwächt, muſs man neue Dosen des Säurebades in den oben angegebenen Proportionen zusetzen. Die Feilen werden alsdann mit reichlich zufliefsendem Wasser gewaschen, hierauf durch Kalkmilch gezogen, sodann in einem erhitzten Trockenraume getrocknet, ferner mittels einer Bürste, welche in eine Mischung von gleichen Teilen fettem Olivenöle und ätherischem Terpentinöle getaucht wird, abgerieben und endlich mit sehr fein gepulvertem Koks und einer trocknen Bürste abgebürstet. Will man einzelne weniger abgenutzte oder niedergedrückte Stellen oder Teile der Feilen vor der Einwirkung des Säurebades schützen, so appliziert man ein auf 30°C. Temperatur gebrachtes Gemenge von Leinöl und gelbem Wachse zu gleichen Teilen geschmolzen oder einen Schellackfirnisüberzug, welcher der Wirkung der Säuren widersteht. Will man einzelne, zu sehr hervorragend gebliebene Stellen tiefer ätzen, so muſs man, nötigenfalls zu wiederholten Malen, eine Mischung von 50 Tln. Schwefelsäure und 100 Tln. Salpetersäure ohne Zusatz von Wasser anwenden und zwar derart, daſs man die Feile oder Raspel an einem Ende aufhebt und seitlich neigt, so daſs die obige Säuremischung beim Auftropfen in die Kanneluren flieſst, ohne die Zähne abzustumpfen. Die Feilen und Raspeln können dieser Operation zu wiederholten Malen unterworfen werden, d. h. so oft sie wieder abgenutzt sind; sie sind dann jedesmal so brauchbar, wie ganz neue Feilen, welche aus der Hand des Feilenhauers oder aus der Feilenhaumaschine hervorgehen, ja in manchen Fällen weit vorzüglicher als diese. (Ztschr. f. Maschinenbau und Schlosserei; Ind.-Bl. **22**. 134.)

Über einige ostasiatische fette Öle, von DAVIES; HOLMES. Über diese Öle haben die genannten Vff. in zwei verschiedenen Arbeiten einige interessante Mitteilungen gemacht. Das meiste Interesse bietet das Öl von Elalococca s. Aleurites cordata, im Handel Wood Oil genannt,

was indes leicht zu Verwechslungen Veranlassung geben könnte, da diese Benennung ja für mancherlei Öle und ölartige Substanzen, besonders auch für den Gurjun- oder Dipterocarpusbalsam gebraucht wird. Die baumartige Euphorbiacee, welche das Öl liefert, heißt in Japan Abura-giri, Ölbaum, oder Yani-giri (wilder Kiri, mit welcher letzteren Bezeichnung die Japanesen die Paulownia imperialis belegen, welche ganz ähnliche Blätter besitzt) und wächst in den wärmeren Theilen von Japan wild, wird aber auch in bergigen Gegenden kultiviert. Man trifft sie besonders in den Provinzen Homodaki und Figo, im Innern der Insel Nipon, auch in den Provinzen Suruja, Sagami, Mussasi und Idzu. Die Samen geben bei kaltem Auspressen 35 p. c. Öl, welches fast farblos, frei von Geruch und Geschmack ist und, wie CLOEZ bereits 1875 hervorhob, an der Luft außerordentlich rasch trocknet, so daß es in dieser Beziehung das Leinöl selbst übertrifft. Man gebraucht es daher zum Firnissen von Papier und anderen Stoffen, außerdem auch bei Hautkrankheiten und in Verbindung mit anderen Substanzen zum Verbande von Geschwüren und Karbunkeln. Die Eigenschaft, außerordentlich rasch zu trocknen, scheint übrigens einer vermutlich durch warmes Auspressen erhaltenen, mehr braun gefärbten Sorte nicht in so hohem Maße zuzukommen. Mehr als in Japan wird das Öl übrigens in China fabriziert, und in den Provinzen Kiangsi, Tschikuang und Szechum findet es allgemeine Anwendung zum Kalfatern der Schiffe und zum Firnissen von Holzwerk überhaupt. In Hankow, welches der Hauptmarkt für den Export ist, kamen 1878 nicht weniger als 336 053 Piculs ($1^1/_8$ Ctr.) und 1879 203 $820^1/_2$ Piculs zur Verwendung. Die Wichtigkeit des Öles als Handelsartikel hat schon 1880 die Direktion von Kew Gardens, Samen aus Szechnen nach Ceylon, Demerara, Domingo, Jamaica, Zanzibar und der Vereinigten Staaten zu Kulturversuchen zu versenden, und schon früher haben die Franzosen Anbauversuche in Algier gemacht. Ein derartiges chinesisches Öl, welches DAVIES untersuchte, war braun und von unangenehmem Geruche und Geschmacke, zeigte aber die austrocknende Eigenschaft in hohem Grade. Das Öl ist ausgezeichnet durch sein hohes spezifisches Gewicht (0,940), das dem des Crotonöls sehr nahe steht, verseift rasch beim Erhitzen mit weingeistigem Kali und scheint nach der zur Verseifung nötigen Kalimenge (211 : 1000) eine bis jetzt unbekannte Fettsäure zu enthalten.

Minder wichtig sind die Brassicaöle Ostasiens, da sie vor unserem Rüböl kaum einen Vorzug besitzen. HOLMES hat zwei japanische Öle, ein helleres und ein dunkleres, aus der Higieneausstellung von South Kensington acquiriert, welche er von verschiedenen Brassicaarten ableitet. Das hellere kommt nach HOLMES von Brassica campestris, Aburana genannt, wovon drei verschiedene Varietäten kultiviert werden. Das Öl dient sowohl als Brenn-, als auch als Speiseöl, zum Befeuchten der Tabaksblätter, um den Zerfall derselben nach zu raschem Trocknen zu verhüten, und zur Bereitung von chinesischer Tusche. Das dunkle Öl leitet HOLMES von Brassica Sinensis, sogn. Petsai ab, die auch in China namentlich in den Flußthälern der Jantsekiang und Hongkiang, in der Provinz Hupesch, ziemlich viel auch in den Provinzen Kiangsu und Tschikyang angebaut wird, wo der Samen im Mai reift. Von diesem Öle chinesischer Provenienz, welches DAVIES chemisch untersuchte, läßt sich im allgemeinen sagen, daß es die Eigenschaften des Rapeöls (spez. Gewicht 0,914, Schmelzen der Fettsäuren bei 19—22° etc.) besitzt. Es wird als Brenn- und Speiseöl, auch als Laxativ und bei Hautkrankheiten in seiner Heimat angewendet.

Schließlich giebt HOLMES noch Notizen über Camelliaöl aus Japan. Das Öl der Samen von Camellia Japonica, jener bekannten Zierpflanze unserer Wintergärten, in Farbe und Konsistenz, dem Olivenöl gleich, wird, da es in der Kälte nicht erstarrt, in Japan besonders von den Uhrmachern benutzt. Man mischt auch das Öl mit japanischem Wachs und benutzt die mit Mandelöl oder anderen ätherischen Ölen aromatisierte Mischung als Pomade. Ein analoges Öl wird in China aus dem Samen von Camellia oleifera in sehr großen Mengen gewonnen. Dasselbe bildet einen sehr bedeutenden Handelsartikel.

Hankow exportierte 1878 $3640^1/_2$ Piculs und 1879 5826 Piculs, Shanghai führte 1879 $5792^1/_2$ Piculs ein und $2991^1/_2$ aus. Die Samen werden zu grobem Pulver zerstampft, gekocht und ausgepreßt; diejenigen von Camellia Japonica sind im September reif. Das Camelliaöl ist sehr flüssig, hell und frei von unangenehmem Geschmacke und könnte, wenn es durch Kaltpressen bereitet würde, vielleicht einen Konkurrenten des Mandelöles abgeben.

Von dem nahe verwandten Chinesischen Theeöle, das neuerdings auf dem Londoner Markte erschienen ist, wo übrigens auch die Theesamen unter dem Namen „Tanne", was übrigens nichts wie „Samen" bedeutet, offeriert wurden, hat DAVIES gefunden, daß es das spez. Gewicht 0,917 besitzt, bei —13° nur einen höchst unbedeutenden Bodensatz giebt und vorwaltend aus Oleïn besteht. Vor dem Olivenöle des Handels hat das Theeöl den unbestreitbaren Vorzug, daß es fast gar keine freie Säure enthält. (Pharm. Journ. Transact. 634—36; Pharm. Ztg. 1885. 205.)

Schwarze Tusche auf Papier haltbar zu machen, von H. TRECHT. Zum Anreiben der Tusche verwendet man statt Wasser eine verdünnte, etwa zwanzigprozentige Lösung von Kaliumdichromat. Hierdurch wird die Zeichnung nach einer ein- bis zweistündigen Beleuchtung am Tagelichte unempfindlich gegen Wasser, und beim Anlegen der Zeichnung mit Farben ist ein Verwischen der schwarzen Linien nicht möglich. (D. Ind.-Ztg. **26.** 208.)

Bestimmung der freien Säuren in Gerbebrühen von B. KOHNSTEIN und F. SIMAND. Das Prinzip der neuen Methode ist folgendes: Versetzt man eine Gerbebrühe, welche eine gewisse Menge verschiedener Säuren enthält, mit Magnesiumoxyd im Überschusse und schüttelt tüchtig, so wird der Gerbstoff u. dgl. vollständig als Magnesiumtannat etc. niedergeschlagen und in Lösung bleiben, da die meisten Magnesiasalze in Wasser leicht löslich sind, die entsprechenden Salze der Säuren. Filtriert man sodann und bestimmt in einem Teile des Filtrates (10—30 ccm) je nach dem Gehalte an Säure mit phosphorsaurem Natron die Magnesia als pyrophosphorsaure Magnesia, $Mg_2P_2O_7$, so kann man die der Acidität der Gerbebrühe entsprechende Menge Säure daraus berechnen.

Alle Gerbebrühen enthalten aber Kalk- und Magnesiasalze gelöst und hängt die Menge derselben von verschiedenen Umständen ab: von dem in der Gerberei benutzten Wasser, vom Gerbemateriale, von der Länge der Zeit, während welcher die Brühen in Verwendung standen, ob Holz- oder Cementgruben verwendet werden u. s. f. Es ist daher notwendig, vor jedem Ausfällen der Magnesia mit phosphorsaurem Natron den Kalk zu entfernen, da sonst die Magnesiamenge und als Folge der Gehalt an Säure zu hoch gefunden würde. Man versetzt das Filtrat, welches die Kalk- und Magnesiasalze gelöst enthält, mit Ammoniak, löst den entstandenen Niederschlag (Magnesiumhydrat) durch Zugabe von etwas Salzsäure oder Chlorammon auf und fällt in der Hitze den Kalk mit zuerst sehr verdünntem, dann mit konzentrierterem oxalsauren Ammon. Befürchtet man ein Mitreißen von Magnesia, so fällt man den Kalk zweimal. Spuren von Eisen etc., welche in den Brühen immer vorhanden sind, fallen auch mit. In dem Filtrate vom oxalsauren Kalke wird hierauf auf bekannte Weise Magnesia bestimmt. Um den durch in der Brühe gelöste Magnesiasalze entstehenden Fehler zu beseitigen, wird ein Teil (50—100 ccm) der Gerbebrühe eingedampft, eingeäschert, die Asche in Salzsäure gelöst, Kalk entfernt, die Menge der Magnesia bestimmt und als Berichtigung bei der Gesamtsäurebestimmung ganz in Rechnung gezogen.

Die Vf. haben in Brühen aus Gegenden mit sehr Kalk und Magnesia reichem Wasser einerseits und sehr weichem Wasser andererseits, kaum zwei Härtegraden nach CLARK, in sehr alten und jüngeren Brühen die Magnesia bestimmt und Zahlen innerhalb der Grenzen 0,148—0,016 g Magnesia als $Mg_2P_2O_7$ in 100 ccm gefunden.

Um zu zeigen, daß der Fehler durch die in den Gerbebrühen vorkommenden Magnesiasalze nicht groß sein kann, haben die Vff. denselben in Folgendem berechnet: Angenommen wurde, daß 100 ccm Gerbebrühe 0,100 g $Mg_2P_2O_7$ geben, eine Annahme, welche in den allermeisten Fällen nicht überschritten werden dürfte, in sehr vielen Fällen jedoch bei weitem nicht erreicht wird. Der Fehler beträgt danach bei Ameisensäure + 0,042 g, bei Essigsäure + 0,054 g, bei Propionsäure + 0,067 g, bei Buttersäure + 0,079 g, bei Milchsäure + 0,081 g und bei Schwefelsäure + 0,044 g in 100 ccm Brühe. Beträgt daher die Menge der in 100 ccm Brühe enthaltenen Magnesia nur 0,05 g oder weniger $Mg_2P_2O_7$, so kann man den Fehler unbedingt vernachlässigen, da die Endziffer dadurch nur um wenige Hundertel Prozent erhöht wird. Für den Chemiker handelt es sich jedoch nicht allein darum, nur die Gesamtmenge der Säuren zu bestimmen, sondern ihm ist auch wichtig zu wissen, welche Gruppen von Säuren vorhanden sind; denn in den Brühen können vorkommen: 1. mit Wasserdämpfen flüchtige organische Säuren, „fette Säuren" (Essigsäure, Buttersäure u. dgl.), 2. mit Wasserdämpfen nicht flüchtige organische Säuren (Milchsäure) und 3. Mineralsäuren (davon hauptsächlich Schwefelsäure).

Um diese drei Gruppen nun voneinander zu trennen, verfahren die Vff. auf folgende Weise:

1. *Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren:* 100 ccm der zu untersuchenden Gerbebrühe werden bis auf etwa 30 ccm abdestilliert, etwas abkühlen gelassen, mit destilliertem Wasser wieder aufgefüllt und abermals destilliert und dies öfter wiederholt, bis beinahe 300 ccm übergegangen sind. Man ergänzt dann auf 300 ccm, schüttelt gut und bestimmt durch Titration mit Ätznatronlösung von bestimmtem Gehalte die Säuremenge. Da nun im Destillate eine ganze Reihe flüchtiger Säuren, von der Ameisensäure an, enthalten sein kann, eine Trennung derselben bis auf eine oder die andere aber unausführbar ist, so schlagen die Vff. vor, die durch Destillation aus Gerbebrühen erhaltenen Säuren auf *Essigsäure* zu berechnen.

2. *Bestimmung der nicht flüchtigen organischen Säuren:* Beiläufig 80 ccm der Gerbebrühe werden in einem Kolben mit etwa 3—4 g frisch geglühtem Magnesiumoxyd versetzt und einige Stunden unter häufigem starkem Schütteln stehen gelassen, bis die über dem Magnesianiederschlage stehende Flüssigkeit, welche anfangs schmutziggrün bis braun gefärbt erscheint, ganz oder beinahe farblos ist, keine saure Reaktion und keine Reaktion auf Gerbsäure mehr zeigt; dann wird filtriert, 10 bis 30 ccm, je nach der Säuremenge, eingedampft und schwach geglüht. Die Magnesiasalze der organischen Säuren verwandeln sich in Magnesiumcarbonat, etwa vorhandenes Magnesiumsulfat bleibt, wenn die Hitze nicht zu sehr gesteigert wird, unzersetzt. Der Glührückstand wird mit destilliertem, Kohlensäure haltigem Wasser stark durchfeuchtet, um entstandene Oxyde in Carbonate umzuwandeln und um weiters das Magnesiumsulfat beim nachherigen Filtrieren leichter auswaschen zu können, da die Masse pulveriger wird, zur vollständigen Trockne gebracht, mit heißem Wasser aufgenommen, filtriert und gut ausgewaschen. Auf dem Filter bleibt Magnesium-

carbonat zurück, welches der Gesamtmenge der organischen Säuren entspricht. Dasselbe kann unmittelbar nicht gewogen werden, da möglicherweise von in der ursprünglichen Brühe schon enthaltenen Kalksalzen organischer Säuren herrührendes Calciumcarbonat beigemengt sein kann. Es wird in Salzsäure gelöst und nach dem Entfernen des Kalkes als Pyrophosphat bestimmt. Berechnet man die gefundene Menge auf Essigsäure, zieht davon die durch Destillation erhaltene Menge ab, so findet man jene Essigsäure, welche den nichtflüchtigen organischen Säuren entspricht. Da in den Brühen von dieser Gruppe beinahe ausschliefslich nur Milchsäure vorkommt, so berechnen Vff. diese restliche Essigsäure immer auf *Milchsäure*.

3. *Bestimmung der Schwefelsäure:* Im Filtrate vom Magnesiumcarbonate (vgl. oben 2), welches Magnesiumsulfat enthält, wird nach vorherigem Ausfällen des Kalkes die Magnesia bestimmt und auf Schwefelsäure (H_2SO_4) berechnet. Man kann die Schwefelsäure darin auch mit Bariumchlorid bestimmen, mufs aber dann auf die in den Gerbebrühen enthaltenen Sulfate Rücksicht nehmen.

Enthält eine Brühe neben organischen Säuren auch Schwefelsäure, so wird die als Berichtigung gefundene Menge Magnesiapyrophosphat zur Hälfte bei der den gesamten organischen Säuren entsprechenden $Mg_2P_2O_7$-Menge und zur anderen Hälfte bei der Schwefelsäure in Rechnung gezogen. Hieran schliefsen sich Belegganalysen, worauf zu verweisen ist. (Pol. Journ. **256**. 38—52 u. 84—90.)

Darstellung von Chlor aus Chlormagnesium, von W. WELDON. Das Chlormagnesium wird durch Mischen mit Magnesia in Oxychlorid umgewandelt und aus letsterem das Chlor durch Behandeln mit Luft bei bestimmter Temperatur ausgetrieben. Um die Temperatur unverändert halten zu können, wird ein nach dem Prinzipe des Backofens gebauter Zersetzungsapparat verwendet. Derselbe besteht aus mehreren senkrechten Kammern mit sehr dicken Scheidewänden; letztere werden beim Durchleiten von Feuerungsgasen auf die nötige Temperatur gebracht; dann wird das Oxychlorid in die Kammern eingefüllt und an Stelle der Verbrennungsgase Luft durch dieselben geleitet, wobei eine Mischung von Chlor, Salzäure, Stickstoff und überschüssiger Luft entweicht. Es ist möglich, allen Sauerstoff der Luft durch Chlor zu ersetzen. Nach des Vf.s Ansicht soll es aber vorteilhafter sein, nur etwa die Hälfte in Chlor umzuwandeln.

Während man beim alten WELDON'schen Prozesse auf 100 Tle. in der Salzsäure vorhandenem Chlor nur 30 Tle. als Chlorgas erhielt, und die anderen 70 Tle. als Chlorcalcium verloren gingen, erhält man bei dem neuen Verfahren auf 100 Tle. Chlor im Chlormagnesium 50 Tle. als freies Chlor und 50 Tle. als Salzsäure. Bei dem Trennen der Mischung von Salzsäure und Chlorgas wird das Gas genügend abgekühlt, um gleich zur Darstellung von Chlorkalk dienen zu können. Das Chlor, da es mit Stickstoff und Luft verdünnt ist, kann nicht in gewöhnlichen Chlorkalkkammern verwendet werden. Nach dem Vf. ist dies aber eher als Vorteil zu betrachten, da die gewöhnliche Methode zur Darstellung von Chlorkalk mangelhaft ist, viele Verluste mit sich bringt und schon lange durch eine mechanische Vorrichtung ersetzt sein sollte. Konzentriertes Chlorgas läfst sich aber in mechanischen Apparaten nicht verwenden, da die bei der Absorption entwickelte Wärme zu bedeutend ist.

In Salindres soll jetzt eine mechanische Chlorkalkkammer für verdünntes Chlorgas in Betrieb sein, welche nach Art eines Drehofens gebaut ist. Dieselbe soll fast allen Verlust an Chlor vermeiden, und der Chlorkalk soll, weil er bei niederer Temperatur dargestellt ist, beständiger sein und sich besser halten als nach der gewöhnlichen Methode erhaltener Chlorkalk. Der Apparat soll auch mit Vorteil zur Absorption des bis jetzt beim Öffnen der Chlorkalkkammern verloren gehenden Chlores Verwendung finden.

Die Gewinnung von Chlor aus Chlormagnesium ist seit der Auffindung der Stafsfurter Kalisalzlager eine Frage von der gröfsten Wichtigkeit, und der Erfolg des oben beschriebenen Prozesses würde jedenfalls eine Umwälzung dieser chemischen Industrie zur Folge haben. Bis jetzt war es aber immer ein bedeutender Nachteil, wenn ein Verfahren *verdünntes* Chlorgas lieferte. Dies zeigte sich besonders bei DEACON'S Chlorprozefs. Trotz jahrelangen unermüdlichen Versuchen konnten zuletzt nur die sehr kostspieligen, aus Schiefertafeln gebauten Etagenkammern zur Darstellung von Chlorkalk aus verdünntem Chlor verwendet werden. Die Angabe WELDON's, dafs das verdünnte Chlor kein Nachteil sei, mufs daher jedenfalls durch die Praxis noch weitere Bestätigung finden und vor der Hand nur mit Vorsicht aufgenommen werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **4**. 171; Pol. Journ. **256**. 368—69.)

Gewinnung von Chlor aus den Chlorcalciumrückständen der Ammoniaksodafabrikation, von CH. TAQUET (D. P.). Die Rückstände werden mit reiner Kieselsäure und Mangansuperoxyd erhitzt; die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$CaCl_2 + MnO_2 + 2SiO_2 = 2Cl + CaSiO_3 + MnSiO_3.$$

Die Konzentration der Chlorcalciumlaugen wird in einer gufseisernen Pfanne bis zum Erscheinen krystallinischer Chlorcalciumhäutchen bewirkt. Alsdann läfst man die konzentrierte Flüssigkeit in ein Gefäfs *b* laufen, um dieselbe völlig zur Trockne zu bringen. 500 kg Chlorcalcium werden gepulvert mit ungefähr 450 kg gepulvertem Mangansuperoxyd und 550 kg Kieselsäure ge-

mischt. Diese Mischung wird alsdann auf einer Platte aus feuerfesten Steinen ausgebreitet und bis zur Rotglut erhitzt. Das Chlor entweicht in eine aus feuerfesten Steinen hergestellte Kammer, kühlt sich in einem Kühlgefäfse ab und gelangt in einen Steintrog, welcher Wasser und Mangansuperoxyd enthält. Wenn nämlich das Chlorcalcium noch etwas Wasser enthält, so bildet sich gleichzeitig Chlor und Salzsäure:

$$2\,CaCl_2 + H_2O + MnO_2 + 3\,SiO_2 = 2\,Cl + 2\,HCl + MnSiO_3 + 2\,CaSiO_3.$$

Indem nun das Gemisch beider Gase auf Mangansuperoxyd einwirkt, zersetzt sich die Salzsäure in Chlor und bildet Manganchlorür nach der Formel:

$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + 2\,H_2O + 2\,Cl.$$

Das so erhaltene Chlor geht durch ein Rohr in einen mit Chlorcalcium gefüllten Turm, um es dann in bekannter Weise zur Bildung von Chlorkalk zu verwenden. (Pol. Journ. **256**. 274—275.)

Trocknen der Diffusionsschnitzel nach Märcker's Verfahren, von KIRCHNER. Bekanntlich kann den Diffusionsschnitzeln der Zuckerfabriken durch Pressung kein nennenswerter Betrag des in ihnen enthaltenen Wassers entzogen werden; MÄRCKER vermutete daher, dafs das Wasser als Zellinhalt oder in ähnlicher Form in den Schnitzeln enthalten sei, und dafs den Schnitzeln Zusätze gegeben werden müssen, welche die Zellmembran zerstören und das Wasser austreten lassen, das alsdann durch Pressen zum gröfsten Teile entfernt werden kann. Zu dem Zwecke läfst MÄRCKER die Schnitzel mit $^1/_2$ p. c. ihres Gewichts an Kalk in der Form von Kalkmilch 20—30 Minuten in Berührung. Ausgeführte Versuche ergaben, dafs die mit Kalk versetzten und dann getrockneten Schnitzel von Tieren gern und ohne Schaden gefressen werden. Allerdings wird durch den Kalkzusatz der Nährwert der Rübenschnitzel vermindert, da ihnen Stickstoff entführt wird; allein setzen sich stickstoffhaltige Kalkverbindungen beim Stehen des abgepreßten Wassers in Bassins ab, und es kann der Satz zweckmäßig als Düngemittel verwendet werden. Über die Haltbarkeit der nach MAERCKER behandelten Diffusionsschnitzel liegen noch keine Erfahrungen vor; doch plaidiert Vf. für Einführung der einzig rationellen Methode ihrer Behandlung, nämlich für Einführung von Trocknungsanlagen. (Landwirtschaftl. Post 1885 u. 21.)

Inhalt: Amthor, C., Rechtsdrehender Naturhonig 504. — Berthelot, Geschichte des Schwefels und des Quecksilbers 500. — Corenwinder, O., Einfluss mineral. Subst. auf das Wachstum der Zuckerrübe 507. — Davies, Ostasiatische fette Öle 508. — Feilen und Raspeln zu schärfen 508. — v. Fodor, J., Hygienisches Institut der Budapester Universität 507. — Gernez, D., Krystallin. Überschmelzung des Schwefels 498. — Holmes, Ostasiatische fette Öle 508. — Jörgensen, S. M., Kobaltammoniakverbindungen 503. — Joly, A., Sättigung der Phosphorsäure mit Basen 501. — Kirchner, Trocknen der Diffusionsschnitzel nach Märcker's Verfahren 512. — Klein, D., und J. Morel, Verb. der tellurigen Säure mit Säuren 501. — Kohnstein, B., und F. Simand, Bestimm. der freien Säuren in Gerbebrühen 510. — Lawes, J. B., und J. H. Gilbert, Ackerbodenanlyse 507. — Lea, Sh., Koagulierendes Ferment von Withania coagulans 605. — Moissan, H., Additionsprodukt PFl_3Br_2 501. — Noack, Einfacher Brenner für monochromatisches Licht 497. — Pflüger, E., und R. Rohland, Gröfse des Eiweifsumsatzes bei dem Menschen 507. — Recoura, Chlorhydrat des Chromchlorürs 502. — Reinke, J., Wirkung des Lichtes auf das Chlorophyll 505. — Renk, Fr., Elektr. Beleuchtung des kgl. Hof- u. Nationaltheaters in München 507. — Sabatier, P., Wasserstoffsupersulfid u. perlmutterförm. Varietät des Schwefels 499. — Schneider, L., Chromeisenlegierungen 503; Wolframeisenlegierungen 503. — Taquet, Ch., Gewinn. von Chlor aus den Chlorcalciumrückständen der Ammoniaksodafabrikation 511. — Teixeira-Mendes, Mikroben in den Filtern der Zuckerfabriken 505. — Thorpe, T. E., Sulfide des Titans 503; Bildung von Titantrichlorid 503. — Trecht, H., Schwarze Tusche auf Papier haltbar zu machen 509. — Turner, Th., Veränder. der Zusammensetzung des Gufseisens 503. — Verneuil, A., Gleichzeit. Einwirk. von Sauerstoff und Haloidsäuren auf Selenharnstoff 504. — Villiers, A., Patholog. Harne 507. — Weigelt, C., O. Saare u. L. Schwab, Schäd. der Fischzucht durch Abwässer 508. — Weldon, W., Darst. von Chlor aus Chlormagnesium 511. — Worm-Müller, Ausscheid. des Zuckers im Harn nach Genufs von Kohlehydraten bei Diabetes mellitus 507.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 7 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 27. **Chemisches Central-Blatt.** 8. Juli 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

H. Brereton Baker, *Verbrennung in trocknen Gasen.* (Journ. Chem. Soc. 47. 349 bis 353. Mai; C.-Bl. 1885. 321.)

F. Stohmann, *Kalorimetrische Untersuchungen.* Der Vf. hat durch Verbrennung im Kalorimeter die Wärmewerte verschiedener Pflanzen- und Tiersubstanzen bestimmt. Die Resultate beziehen sich auf 1 g Substanz.

1. *Tierfette.* Nach den Untersuchungen von E. Schulze und Reinecke haben die Fette der verschiedenen Tiere, mit Ausnahme der Butter, fast genau gleiche Elementarzusammensetzung. Es war daher zu erwarten, daſs auch im Wärmewerte keine nennenswerten Verschiedenheiten vorkommen würden. Die Beobachtungen haben dies vollauf bestätigt. Es wurde untersucht: das Fett vom Schweine, Hammel, Ochsen, Pferde, Menschen, Hunde, Gans und Ente. Als Mittel aus 23 Beobachtungen ergab sich 9365 cal (mit Schwankungen zwischen 9318 und 9445 cal.) Der Wärmewert des Butterfettes ist, wie sich nach der Zusammensetzung erwarten lieſs, ein geringerer: im Mittel 9192 cal.

2. *Pflanzenfette.* Leinöl 9323, Olivenöl 9328, Mohnöl 9442, Rüböl 9489 und 9619 cal. Ätherextrakt von Leinsamen 9130, von Hanfsamen 9214, von Mohnsamen 9335, von Senfsamen 9407, von Rapssamen 9457, von Rübsensamen 9467, aus Wiesenheu 8798, aus Kleeheu 9005, von japanesischem Wachs von Rhus succedanea 8999, von Myricawachs von Myrica cerifera 8974, von Carnaubawachs von Capernicia cerifera 10091 cal.

3. *Eiweiſsstoffe.* Blutfibrin, im Mittel 5511, Eieralbumin 5579, Caseïn 5717, krystallisiertes Eiweiſs von Grübler 5598, Paraglobulin 5637, Conglutin 5362, Mittel aller Eiweiſsstoffe 5567 cal.

Ferner: wasserfreies Fleisch 6036, wasserfreies Roggenbrot 4421, frisches Roggenbrot 2727, wasserfreies Weizenbrot 4302, frisches Weizenbrot 2807 cal.

4. *Derivate des Eiweiſs im tierischen Körper.* Harnstoff im Mittel 2465, Hippursäure 5642, Harnsäure 2621, Glykokoll 3053 und Asparagin 3428 cal.

5. *Kohlehydrate.* Dextrose, wasserfreie, 3692, Lactose 3659, Arabinose 3695, Rohrzucker im Mittel aus 21 Beobachtungen 3866, Milchzucker, wasserfrei, 3877, Milchzucker krystallisiert, 3663, Melitose 3880, Arabinsäure 4004, Cellulose 4146, Kartoffelstärke 4127, Reisstärke 4123 und Inulin 4070 cal.

6. *Körper der Mannitgruppe.* Mannit 3939, Erythrit 4075 cal.

7. *Kohlenwasserstoffe.* Verschiedene Paraffine vom Schmelzp. 34—74°, Mittel aus 17 Versuchen 11 140, Naphtalin 9295, Anthracen 9247 cal.

8. *Säuren.* Caprinsäure 8463, Myristinsäure 9004, Palmitinsäure 9226, Stearinsäure 9429 (durch Interpolation berechnet der Vf. die Wärmewerte der übrigen Fettsäuren zwischen Capronsäure und Stearinsäure), Oxalsäure 571, Malonsäure 1960, Bernsteinsäure 3019, Korksäure 5562, Weinsäure 1745, Citronensäure 2397, Benzoesäure 6281, Salicylsäure 5162, Phtalsäure 4560 cal.

9. *Alkohole.* Cetylalkohol 10 348, Glycerin 4317 cal.

10. *Alkohole der Phenolreihe.* Phenol 7681, Resorcin 6098, Brenzkatechin 6075, Pyrogallol 4891, Thymol 8856 cal.

11. *Äther.* Palmitinsäurecetyläther 10 153, Trimyristin 9085 cal. (Journ. pr. Chem. **31**. 273—306. Mai. [April.] Leipzig.)

3. Anorganische Chemie.

G. Witz, *Über die Gegenwart von schwefliger Säure in der Atmosphäre der Städte.* Bei täglich ausgeführten Ozonbestimmungen in dem Laboratorium von Montsouris hatte man seit langer Zeit konstante Abnahmen beobachtet, sobald Nordwind wehte, der über Paris kam. Das Maximum des Ozons existiert im Februar und März, das Minimum im Dezember. Ferner war eine Abnahme des Ozons während der letzten Choleraepidemie beobachtet worden, besonders zu Marseille und zu Paris.

Es entstand die Frage, ob eine solche Verminderung des Ozongehaltes in den Städten nicht vielleicht auf die Gegenwart von schwefliger Säure zurückzuführen sei, welche sich fortwährend aus den Feuerungen der Haushaltungen und der Fabriken entwickelt. Durch Verbrennung der Steinkohlen werden fortdauernd, besonders in der kalten Jahreszeit, beträchtliche Mengen schwefliger Säure entwickelt, welche mindestens zum Teil durch das aus dem freien Lande herbeigeführte Ozon in Schwefelsäure umgewandelt werden muſs. Die Gegenwart der schwefligen Säure wurde schon früher in den Regenwässern von Fabrikstädten beobachtet; in solchen Städten werden die Oberflächen der Marmorstatuen matt und an ihrer Oberfläche bildet sich eine Schicht von Calciumsulfat.

Aber die schweflige Säure existiert auch in normaler Weise in der Luft der Städte, und als Beweis hierfür erinnert der Vf. an die bekannte lokale Entfärbung gewisser Mineralfarben, welche im allgemeinen sehr beständig sind. In Rouen werden die Vermietungsanzeigen herkömmlicher Weise auf Plakate gedruckt, deren Papier auf der einen Seite durch Mennige mehr oder weniger lebhaft rot gefärbt ist. Dieses Rot verbleicht an der Luft allmählich, und nach einigen Monaten erscheint das Papier fast ganz weiſs, eine Änderung, die sich weder durch den Einfluſs des Regens, noch des Sonnenlichtes erklären läſst, und auch dann eintritt, wenn die Plakate diesen Einflüssen gänzlich entzogen sind.

Der Vf. hat zahlreiche Stücke von solchem Papiere untersucht und die Gegenwart von schwefligsaurem Blei darin nachgewiesen, ein farbloses Salz, welches in Wasser unlöslich, durch angesäuertes Wasser aber zersetzt wird. Bringt man mit Jodsäure versetzte Stärkelösung auf das Papier, so wird die Stärke rasch und intensiv gebläut.

Folgender Versuch, welcher auf der Bildung einer kleinen SCHÜTZENBERGER'schen Küpe durch Reduktion des Indigo mittels Hydroschwefligsäure beruht, ist besonders charakteristisch.

Man brachte in ein Probierröhrchen Zinkspäne und schwach angesäuertes Wasser, färbte dasselbe mit Indigcarmin azurblau und brachte ein Stück des betreffenden Papieres hinein; die Entfärbung erfolgte rasch, in der Regel nach einer Minute. Nach dem Dekantieren der entfärbten Lösung trat die ursprüngliche Farbe an der Luft allmählich wieder auf. Mit einem Stücke Papier von nur 1 qcm Gröſse gelang es, die Entfärbung mehrmals hintereinander zu bewirken. Ohne Gegenwart von schwefliger Säure gelingt dieser Versuch nicht.

Wenn die obigen Schluſsfolgerungen richtig sind, so dürfen solche mit Mennige gefärbte Papiere in der freien Landluft wenig oder gar nicht gebleicht werden. In der That zeigten sich Plakate ähnlicher Art, datiert vom Juni 1884, welche südlich von Rouen an Mauern angebracht waren, noch nach acht Monaten um so weniger verändert, je weiter sie von der Stadt entfernt waren, und waren in einer Entfernung von 3 km überhaupt ganz unverändert geblieben, während andererseits die näher nach der Stadt aufgeklebten mehr und mehr entfärbt erschienen. Solche Plakate, die im Innern der Wohnungen an Fensterscheiben von Parterrelokalitäten angeklebt waren, zeigten sich besonders an denjenigen Stellen entfärbt, welche von dem Kondensationswasser getroffen waren; in einem solchen Falle genügten meistens einige Wochen.

Offenbar rührt diese Wirkung von derjenigen schwefligen Säure her, welche sich bei der Verbrennung des niemals vollkommen gereinigten Leuchtgases entwickelt.

Der Nachweis der schwefligen Säure in feuchter Luft gelingt leicht in dem durch Abkühlung gebildeten Kondensationswasser. In Zimmern mit Gasbeleuchtung braucht man nur die oberen Teile der Fensterscheiben mit einigen Tropfen Jodstärkelösung von mittlerer Bläuung zu befeuchten, um zu sehen, daſs die Färbung in dem Maſse verschwindet, wie sie mit dem feuchten Fensterbeschlage in Berührung kommt.

Ähnliche Wirkungen werden durch die atmosphärischen Niederschläge: Nebel, Thau, Graupeln etc. bewirkt, was der Vf. zu wiederholten Malen im nordöstlichen Rouen und in dem Thale von Déville, wo zahlreiche Fabriken sich befinden, konstatieren konnte.

Durch eine direkte Kontrolle der Entfärbung jener Mennigpapiere hat der Vf. festgestellt, dafs die Zerstörung des Farbstoffes viel leichter durch längeres Verweilen in einer sehr feuchten Atmosphäre unter abwechselnder Kondensation, als durch einen grofsen Reichtum an schwefliger Säure bewirkt wird. (C. r. **100**. 1385—88. [2.*] Juni.)

D. Gernez, *Über die Umwandlungsgeschwindigkeit des prismatischen Schwefels in oktaedrischen.* Wenn man die Umwandlung des prismatischen Schwefels in oktaedrische Elemente durch die Berührung mit einem Oktaeder bewirkt, wie der Vf. in seiner letzten Mitteilung (S. 498) angegeben hat, so beobachtet man, dafs in cylindrischen Röhren, deren einzelne Teile sämtlich den äufseren Einflüssen unterworfen sind, die Erscheinung in gleichen Zeiten um gleiche Strecken fortschreitet. Die Länge des in der Zeiteinheit entglasten Teiles ist also eine Konstante, welche man *die Entglasungsgeschwindigkeit* des prismatischen Schwefels nennen kann. Durch Messung dieser Gröfse oder besser der Zeit, welche verfliefst, während die Länge des entglasten Teiles um 0,01 m zunimmt, wird man im stande sein, den Einfluſs der verschiedenen äufseren Umstände auf die Erscheinung zu bestimmen. Der Vf. giebt im folgenden die Hauptresultate dieser Untersuchung an.

1. *Einfluſs der umgebenden Temperatur auf die Umwandlungsgeschwindigkeit.* Man bekommt eine Vorstellung von diesem Einflusse, wenn man die Röhren, in welchen der Schwefel bei 129,5° geschmolzen und 5 Minuten lang bei dieser Temperatur erhalten worden ist, in ein Bad von 88,9° bringt, in dem er 5 Minuten lang in überschmolzenem Zustande erhalten wird; dann nachdem er zu Prismen erstarrt ist, in Bäder von konstanter Temperatur bringt und endlich an seiner freien Oberfläche mit einem Oktaeder von festem Schwefel berührt:

Temperatur . .	—23°	—10°	0°	+12,9°	29,8°	37,8°
Dauer der Umwandlung für 10 mm . .	500m	347m	130m	88m 13s	23m 20s	16m 29s.
Temperatur . .	44°	54,7°	71,4°	88°	91°	94,6°
Dauer d. Umw. für 10 mm	12m5s	11m54s	18m11s	50m46s	137m	570m.

Hiernach wird, wie vorauszusehen war, die Umwandlung in der Nähe von 97°, bei welcher Temperatur sie aufhört, möglich zu sein, sehr langsam und wird mit abnehmender Temperatur rascher, allein sie ist, was nicht vorauszusehen war, auch bei sehr niedrigen Temperaturen sehr langsam. Die Geschwindigkeit geht durch ein Maximum, und die günstigsten Temperaturen für die Umwandlung der Prismen unter den oben genannten Bedingungen liegen zwischen 44 und 55°.

2. *Einfluſs der Temperatur, bei welcher die Prismen entstehen.* Um diesen Einfluſs zur Anschauung zu bringen, führt der Vf. eine Gruppe von Versuchen an, welche mit Röhren ausgeführt wurden, die man fünf Minuten lang auf 129,5° erhitzte, dann in Bäder von verschiedenen Temperaturen, bei welchen die Prismen sich bilden und zuletzt gleichzeitig in ein und dasselbe Entglasungsbad von 52,6° brachte.

Temperatur der Bildung der Prismen	75,8°	89,4°	99,8°	111,5°
Dauer der Entglasung für 10 mm:	5m 5s	12m 0s	27m 16s	54m 16s.

Man sieht, dafs unter den angegebenen Bedingungen die Dauer der Entglasung um so kürzer ist, bei je niedrigerer Temperatur die Prismen gebildet wurden. Dieses Resultat stimmt mit dem überein, was sich in betreff der Unbeständigkeit derjenigen Prismen voraussehen liefs, welche bei Temperaturen entstanden sind, bei denen ihre Bildung so zu sagen durch die Berührung mit einem Krystall der gleichen Form eine gezwungene ist.

3. *Einfluſs der Dauer des Aufenthaltes der Prismen in demjenigen Bade, in welchem sie entstanden sind.* Zahlreiche, verschieden abgeänderte Versuche zeigen, dafs die Dauer des Aufenthaltes der Prismen in jenem Bade einen beträchtlichen Einfluſs auf die Dauer der Entglasung ausübt. Letztere nimmt ab, wenn jene zunimmt, aber dieser Einfluſs hört nach einer gewissen Zeit auf, wie sich aus den folgenden Versuchen ergiebt, bei denen die Röhren fünf Minuten lang auf 129,5° erhitzt und dann verschiedene Zeit lang bei 99,8° erhalten und endlich bei 43,1° entglast wurden:

Dauer des Aufenthaltes in dem Bade der Bildung	5 m	4h 5 m	5h 55m
Dauer der Entglasung für 10 mm	44m 7s	17m 20s	17m 2s.

Die Prismen haben also nach ihrer Bildung bei konstanter Temperatur eine Modifikation erlitten, deren Wirkung dahin geht, ihre schliefsliche Umwandlung in Oktaeder zu erleichtern.

4. *Einfluſs der Temperatur, bei welcher der Schwefel vor dem Erstarren zu Prismen geschmolzen wurde.* Dieser Einfluſs wirkt dahin, daſs er die Dauer der Umwandlung beträchtlich verändert. Folgende Resultate wurden mit Schwefel beobachtet, der fünf Minuten lang auf verschiedene Temperaturen erhitzt, dann fünfzehn Minuten lang bei 88,9° erhalten und endlich bei 51,2° in Oktaeder umgewandelt worden war:

Temperatur des Schmelzungsbades	130°	154°	177°	206°	231°	265°
Dauer der Erstarrung für 10 mm	$11^m 54^s$	48^m	80^m	133^m	200^m	240^m.

Dieses Resultat bringt die molekulare Änderung zur Evidenz, welche der Schwefel in flüssigem Zustande durch den Einfluſs der Temperaturerhöhung erlitten hat, eine Änderung, welche nicht nur fortdauert, wenn der flüssige Schwefel zu seiner anfänglichen Temperatur zurückgekehrt ist, sondern auch noch, nachdem er vollständig in Prismen umgewandelt wurde. Auch erkennt man, daſs die absolute Dauer der Entglasung sehr groſs sein kann, selbst wenn man sie bei Temperaturen beobachtet, bei denen sie möglichst kurz ist.

5. *Einfluſs der Dauer des Aufenthaltes im Schmelzungsbade.* Auch dieser Einfluſs ändert die Entglasungsdauer bedeutend. Man wird sich davon überzeugen, wenn man die folgenden Zahlen vergleicht, welche mit Schwefel erhalten wurden, den man bei 129° geschmolzen, dann fünf Minuten lang in einem Überschmelzungsbade von 88,4° erhalten, zur Bildung der Prismen veranlaſst und diese zuletzt bei 47° zur Entglasung gebracht hatte:

Dauer des Aufenthaltes in dem Schmelzungsbade . . .	5^m	10^m	20^m	30^m	60^m
Dauer der Entglasung für 10 mm	$12^m 47^s$	$16^m 49^s$	$33^m 20^s$	$47^m 7^s$	$96^m 46^s$.

Man sieht, daſs der flüssige Schwefel bei konstanter Temperatur eine um so gröſsere Modifikation erleidet, je länger er erhitzt wurde, welche Modifikation selbst dann nicht verschwindet, nachdem er vollständig zu Prismen erstarrt ist.

6. *Einfluſs vorhergehender Operationen, denen der Schwefel unterworfen wurde.* Bei allem, was vorhergeht, wurde vorausgesetzt, daſs der zu den Versuchen benutzte Schwefel aus Oktaedern gebildet wurde, die nicht geschmolzen waren. War er dagegen geschmolzen und wieder zur Erstarrung gebracht worden, so erhält man Resultate gleicher Ordnung, aber von verschiedener Gröſse; die Versuche haben bewiesen, daſs durch viermal wiederholte Schmelzung die Dauer der Entglasung ihrem absoluten Werte nach auf das Zehnfache gesteigert werden kann. Auch erkennt man, daſs die Wirkung einer einfachen Schmelzung selbst viele Tage nach der Umwandlung in oktaedrische Elemente nicht verschwindet, aber daſs eine gewisse Zahl von Schmelzungen, Erstarrungen und Entglasungen den Schwefel in einen Zustand bringt, welcher durch eine konstante Entglasungsgeschwindigkeit charakterisiert ist. Die Messung der Umwandlungsgeschwindigkeit der Prismen gestattet also, molekulare Modifikationen zur Evidenz zu bringen, deren Existenz bis jetzt noch nicht bekannt war. (C. r. **100**. 1382—85. [2.*] Juni.)

4. Organische Chemie.

Arthur Michael und **John F. Wing**, *Über die Einwirkung von Methyljodid auf Asparagin.* Beim Kochen der von P. Griess (**80**. 22) durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Asparagin erhaltenen einbasischen Säure, $C_4H_5NO_3$, mit konzentrierter Salzsäure wurde Fumarsäure erhalten; als diese in Eisessiglösung mit Brom behandelt wurde, entstand die β-Dibrombernsteinsäure. Man muſs somit das obige Produkt aus Jodmethyl und Asparagin als das saure Amid der Fumarsäure auffassen. Äthyljodid ist ohne Einwirkung auf Asparagin. (Amer. Chem. Journ. **6**. 419—422. Tuft's College, Mass. Febr. 1885.)

Rud. Meyer, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Phenylessigsäure.* Zur Bereitung der *o-p-Dinitrophenylessigsäure* werden zweckmäſsig 50 g Phenylessigsäure in die sechsfache Gewichtsmenge gut gekühlter, roter rauchender Salpetersäure allmählich eingetragen; darauf ohne Kühlung der Flüssigkeit die gleiche Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure in feinem Strahle unter beständigem Umrühren zugegeben. Beim Eingieſsen dieser Lösung in kaltes Wasser scheidet sich die Dinitrosäure als schwach gelber Krystallbrei ab, welcher nach dem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser fast weiſse, feine Nadeln vom Schmelzpunkte 160° darstellt.

Um zu prüfen, ob die Dinitrosäure auch in ihren Äthern die Eigenschaft, durch Erhitzen Kohlensäure abzuspalten, beibehalte, wurde zunächst der Äthyläther derselben durch

Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Säure hergestellt. Derselbe krystallisiert aus Wasser in sehr feinen langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 35°. Es stellte sich heraus, dafs die Dinitrosäure durch Aufnahme des Alkoholrestes eine gröfsere Beständigkeit erlangt; der Äther widersteht dem Einflusse der Temperaturen, bei welchen die Säure selbst nicht mehr existenzfähig ist.

Beim Behandeln mit Schwefelammonium wird die o-p-Dinitrophenylessigsäure in die *p-Amido-o-Nitrophenylessigsäure* umgewandelt. Letztere bildet lange, rotgelb gefärbte Nadeln, welche von Alkalien sowohl, als auch von Säuren gelöst werden, bildet gut krystallisierende Salze und schmilzt zwischen 184—186°.

Um zur Orthonitrophenylessigsäure zu gelangen, war zuvörderst die Umwandlung der Amidogruppe der Amidonitrophenylessigsäure in die Diazogruppe erforderlich. Die in grofser Zahl unter vielfach abgeänderten Bedingungen angestellten Diazotierungsversuche schlugen jedoch sämtlich fehl. Dagegen verliefen die mit dem *Äthyläther des Amidonitrophenylessigäthers* angestellten Diazotierungsversuche nicht ganz resultatlos. Man beschafft sich denselben durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Amidosäure; der Äther bildet lange gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkte 100°. Ob zwar eine krystallisierende Diazoverbindung auch in diesem Falle nicht gewonnen werden konnte, gelang es, eine krystallisierende Substanz mittels der Alkoholzersetzung zu erhalten. Eine erwärmte Mischung von konzentrierter Salzsäure und einer alkoholischen Lösung von Äthylnitrit nimmt den Äthyläther unter Aufschäumen und Braunfärbung auf; aus dem dabei resultierenden Harze wurden schliefslich schwach gelbe Nadeln isoliert, welche bei 163° schmolzen. Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_{10}H_{10}N_2O_5$, also zu einer Verbindung, welche mit der Zusammensetzung des Äthers der Orthonitrophenylessigsäure, ($C_{10}H_{11}NO_4$), nicht übereinstimmt, auch Eigenschaften besitzt, welche dem Orthonitrophenylessigsäureäther schwerlich zukommen könnten.

Eine schön krystallisierende Diazoverbindung erhält man, wenn 1 Tl. der Amidonitrophenylessigsäure mit 12 Tln. konzentrierter Salzsäure übergossen wird und zu dem Gemenge 3 Tle. Äthylnitrit (oder 4 Tle. Amylnitrit) zugefügt werden. Die Masse wird so lange geschüttelt, bis feste Anteile nicht mehr vorhanden und zwei Flüssigkeitsschichten entstanden sind; dann fügt man 18 Tle. eines Gemisches von Alkohol und Salzsäure (5 : 1) hinzu, und endlich so viel Äther, bis die beiden Schichten verschwinden; aus der schwach rot gefärbten Lösung scheiden sich alsdann lange, hellrote Nadeln ab, welche die Zusammensetzung $C_7H_5N_4ClO_3$ zeigen.

Also auch hierbei wurde statt des Chlorhydrates der Diazonitrophenylessigsäure, ($C_8H_6N_3ClO_4$), eine andere Verbindung erhalten, welche ihren Eigenschaften und ihrer Entstehungsweise zu Folge als Diazoverbindung angesehen werden mufs, mithin ist die Umwandlung der Amidogruppe der Amidonitrophenylessigsäure als normal verlaufen zu betrachten, die beobachtete Verschiedenheit aber in Veränderungen zu suchen, welche das Ausgangsprodukt aufserdem noch erlitten hat. In der That spaltet die Amidonitrophenylessigsäure beim Diazotieren Kohlensäure und Wasser ab:

$$(C_8H_8N_2O_4 + 2HNO_2 + HCl = 3H_2O + C_7H_5N_4ClO_3.)$$

Setzt man der Diazoverbindung $C_7H_5N_4ClO_3 = C_7H_5NO.\overset{o}{NO_2}.\overset{p}{N}NCl$ erhitzte Bromwasserstoffsäure hinzu und erhitzt nach dem Verdünnen mit Wasser die Reaktionsmasse, so erhält man die Verbindung $C_7H_5NO.p.NO_2.o.Br$ vom Schmelzpunkte 151—152° C. Beim Kochen der Diazoverbindung mit Alkohol entstehen farblose Nadeln, welche bei 96—97° schmelzen und die Zusammensetzung $C_7H_6N_2O_5$ besitzen. Wird dieser Körper mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 150—160° erhitzt, so zerfällt er nach der Gleichung:

$$C_7H_6N_2O_5 + H_2O = NH_3 + C_6H_4NO_2COOH \text{ (Orthonitrobenzoesäure).}$$

Bezüglich der Konstitution der Verbindung $C_7H_5NO.NO_2$ ist aus dem Übergange in Orthonitrobenzoesäure unter Abspaltung des Restes der salpetrigen Säure zu schliefsen, dafs letzterer nicht am Benzolkerne $\left(C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO\\NO_2\end{cases}\right)$, sondern in der Kohlenstoffseitenkette, $\left(C_6H_4\begin{cases}CH_2NO\\NO_2\end{cases}\right.$ stehe. Diese Annahme findet auch in dem später zu beschreibenden Verhalten des Körpers bei der Oxydation weitere Bestätigung. Es ist mithin die Verbindung $C_7H_6N_2O_5$ als *Nitrosomethyl-o-Nitrobenzol*, $\left(C_6H_4\begin{cases}CH_2NO\\NO_2\end{cases}\right)$, anzusehen, wodurch für die Diazoverbindung $C_7H_5N_4ClO_3$ die Bezeichnung: *Chlorid des Nitrosomethyl-o-*

Nitro-p-Diazobenzols, $C_6H_3\begin{cases}CH_2NO & (1)\\ NO_2 & (2)\\ NNCl & (4)\end{cases}$, und für die daraus bereitete Bromverbindung die Benennung: *Nitrosomethyl-o-Nitro-p-Brombenzol* bedingt wird.

Wird die oben beschriebene Verbindung $C_{10}H_{10}N_2O_5$ mit konzentrierter Salzsäure bei 150—160° in geschlossenem Rohre erhitzt, so bildet sich Äthylchlorid, Kohlensäure, Ammoniak und Orthonitrobenzoesäure; ohne Zweifel bildet sich zunächst das Nitrosomethyl-o-Nitrobenzol, welches letztere dann, wie schon angeführt, in Ammoniak und die Nitrobenzoesäure zerfällt. Der Körper $C_{10}H_{10}N_2O_5$ ist daher als *o-nitrophenylnitrosoessigsaures Äthyl*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH.NO.COOC_2H_5 & (1)\\ NO_2 & (2)\end{matrix}$, zu bezeichnen.

Oxydiert man Nitrosomethyl-o-Nitrobenzol mit Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat, Ferrisulfat u. dgl. m., so erhält man *Orthonitrobenzaldehyd*, $C_7H_5NO_3$, vom Schmelzp. 43,5—44,5°, welcher durch die Analyse und die Überführung in die bereits hinreichend charakterisierte Orthonitrozimmtsäure mittels der PERKIN'schen Reaktion gekennzeichnet werden konnte. Das bei dieser Oxydation entweichende Gas wurde als Stickoxydul erkannt.

Zinn und Salzsäure, Natriumamalgam und Schwefelammonium greifen das Nitrosomethyl-o-Nitrobenzol energisch an und liefern allem Anscheine nach verschiedene Reaktionsprodukte. Zu reichlichen Mengen einer gut krystallisierenden Base führte die Reduktion mit Schwefelammonium. Die Base stellt farblose, glänzende, in fixen Alkalien und Säuren leicht lösliche Nadeln vor, welche das *Nitrosomethyl-o-Amidobenzol*, $C_6H_4\begin{cases}CH_2NO\\ NH_2\end{cases}$, sind und bei 132—133° schmelzen.

Bei der *Methylierung des Nitrosomethylnitrobenzols* entstand der bei 58° schmelzende Äther: $C_6H_4\begin{cases}CHNO.CH_3 & (1)\\ NO_2 & (2)\end{cases}$, bei der Äthylierung der entsprechende Äthyläther als ein hellgelbes Öl. Beim *Methylieren des Nitrosomethylamidobenzols* gewann man ein mit Wasserdämpfen flüchtiges gelbes Öl, das *methylierte Nitrosomethyl-o-Amidobenzol*, $C_6H_4\begin{cases}CHNO.CH_3\\ NH_2\end{cases}$, dessen Chlorhydrat dicke abgestumpfte Nadeln bildet und dessen Acetylverbindung in flachen rektangulären Säulen vom Schmelzpunkte 109° krystallisiert; letztere besitzt die Formel: $C_6H_4\begin{cases}CHNO.CH_3\\ NH.COCH_3\end{cases}$.

Beim Kochen von Nitrosomethyl-o-Nitrobenzol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde das bereits von BAERTHLEIN (**77**. 773) durch Entwässern von Orthonitrobenzamid dargestellte *Orthonitrobenzonitril*, $C_6H_4\begin{cases}CN & (1)\\ (NO_2) & (2)\end{cases}$, Schmelzpunkt 109—110° erhalten. Bei der nämlichen Behandlung des Nitrosomethylamidobenzols entstand die entsprechende, bei 127,5—128,5° schmelzende Diacetylverbindung $C_7H_6N_2O(CH_3CO)_2$, deren Konstitution $C_6H_4\begin{cases}CHNO.C_2H_3O\\ NH.C_2H_3O\end{cases}$ sein mufs.

Reduziert man die p-o-Dinitrophenylessigsäure durch ein erhitztes Gemisch von Zinn und Salzsäure, so erhält man *Amidooxindol*, $C_8H_8N_2O = C_6H_3\begin{cases}CH_2CO & (1)\\ NH & (2)\\ NH_2 & (4)\end{cases}$, bei dessen Diazotierung mittels Amylnitrit goldgelbe Nadeln sich bilden, welche bei 60—80° getrocknet werden können, bei höherer Temperatur sich jedoch unter Explosion zersetzen; den Analysen zufolge liegt ein Körper von der Formel $C_8H_5N_4ClO_2$ vor, der als das *Chlorid des p-Diazonitrosooxindols*, $C_6H_3\begin{cases}CHNOCO & (1)\\ NH & (2)\\ NNCl & (4)\end{cases}$, aufzufassen ist, eine Ansicht, welche durch die Alkoholzersetzung, wobei sich das von BAEYER (**70**. 41) beschriebene Nitrosoxindol bildete, bestätigt werden konnte. (Inaug.-Dissert. 25. März. 1. Chem. Universitäts Laborat. Berlin.)

Emanuel Fröhlich, *Über die Benzoylierung aromatischer Phtalimide, insbesondere des Phtalpseudocumids*. Das *Phtalpseudocumid*, $C_6H_2(CH_3)_2N.(C_6H_4O_2)$, erhält man durch Erhitzen ungefähr gleicher Moleküle Cumidin und Phtalsäureanhydrid; dasselbe schmilzt bei 148° und läfst sich jenseits des Quecksilbersiedepunktes unzersetzt destillieren. Mit Benzoylchlorid im Ölbade auf 175—180° unter Zusatz von einigen Grammen völlig trocknen gepulverten Chlorzinks erhitzt, resultiert eine fast schwarz gefärbte Schmelze, aus welcher nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren aus heifsem Eisessig eine farblose glänzende Krystallmasse von *Phtalbenzopseudocumid*, die den konstanten Schmelzpunkt 181° zeigt,

gewonnen wird. Dasselbe besitzt die Zusammensetzung: $C_{24}H_{19}NO_3 = C_6H_5.CO.C_6H(CH_3)_2N.(C_8H_4O_2)$ und destilliert beim raschen Erhitzen und in kleinen Portionen unzersetzt, wogegen es sich beim langsamen Destillieren vollkommen zersetzt.

In den Mutterlaugen von der Darstellung des Phtalbenzopseudocumids ist in wechselnder, aber stets nur geringer Menge ein in Eisessig verhältnismäßig leicht, in Alkohol schwer löslicher Körper enthalten, der bei 190° anfängt zusammenzusintern, aber erst bei ca. 240° glatt durchschmilzt, so daß das Kriterium des Individuellen völlig fehlt.

Phtalbenzopseudocumid geht beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung nicht alsbald in das Benzocumidin über, sondern liefert zunächst die *Phtalbenzopseudocumidsäure*,

$$C_{24}H_{21}NO_4 + H_2O = C_6H_4{<}\begin{matrix}CONHC_6H(CH_3)_2(C_6H_5CO)\\COOH\end{matrix}$$

welche sich von der analog zusammengesetzten Phtalanilsäure nur dadurch unterscheidet, daß sie mit 1 Mol. Wasser krystallisiert, welches sie auch bei anhaltendem Trocknen im Vakuum nicht verliert. Statt alkoholischer Kalilauge kann man auch alkoholisches Ammoniak verwenden. Da die Säure schon unter dem Einflusse der schwächsten Agenzien sich zersetzt, so ist ihre Reindarstellung nur unter Beobachtung gewisser Kautelen möglich; sie schmilzt bei 195° unter Wasserabspaltung.

Die Überführung des Phtalbenzopseudocumids in das *Benzopseudocumidin*, $C_6H_5CO.C_6H(CH_3)_2NH_2$, erfolgt durch alkoholisches Kali nur äußerst schwierig; erst 24 stündiges Erhitzen im geschlossenen Rohre bei 100° liefert eine einigermaßen gute Ausbeute an Base. Weit schneller, und ohne daß die Bildung eines intermediären Produktes konstatiert werden konnte, erfolgt die Verseifung des Amids durch konzentrierte Salzsäure (vierstündiges Erhitzen auf 150—160°) oder mittels konzentrierter Schwefelsäure. Das Benzopseudocumidin stellt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, prachtvoll citronengelb gefärbte lange Nadeln dar. Es ist dimorph; aus sehr verdünnten Lösungen scheidet es sich in lebhaft glänzenden, hellgelben Blättchen aus. Der Schmelzpunkt beider Krystallformen liegt bei 130°.

Beim Zusammenbringen von Benzocumidin mit Acetylchlorid bildet sich das *Acetbenzopseudocumidid*, $C_6H_5CO.C_6H(CH_3)_2NH.(CH_3CO) = C_{18}H_{19}NO_2$, in großen farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 170°. Bei Anwendung von Benzoylchlorid erhält man das *Benzoylbenzopseudocumidid*, $C_{23}H_{21}NO_2 = C_6H_5CO.C_6H(CH_3)_2NH(C_6H_5CO)$, welches, aus heißem Eisessig umkrystallisiert, farblose feine Nadeln vom Schmelzpunkte 227° bildet.

Das Benzocumidin wurde selbst durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali und Chloroform nicht in das Isonitril übergeführt. Der Nachweis jedoch, daß im Benzocumidin eine primäre Base vorliegt, konnte direkt durch die Überführung desselben in das bezügliche Phenol geliefert werden. Wird schwefelsaures Benzocumidin mit Natriumnitrit behandelt, so erhält man *Benzopseudocumenol*, $C_6H_5.CO.C_6H(CH_3)_2OH$, farblose glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 187°, die sich am Lichte gelb färben; Natronlauge löst es mit gelber Farbe auf, mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig.

Eine Mischung von Benzocumidin mit Schwefelkohlenstoff entwickelte beim Erhitzen reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff; der entstandene Thioharnstoff ließ sich nicht in einen analysierbaren Zustand bringen. Ebenso war es unmöglich, das Reaktionsprodukt der Base mit Phosgengas, also den Oxyharnstoff, krystallinisch zu erhalten. Dagegen gelingt es leicht, das *Benzopseudocumylurethan*, $C_6H_5CO.C_6H(CH_3)_2NH.COOC_2H_5$, rein darzustellen, wenn man die Lösung der Base in absolutem Äther mit der bezeichneten Menge Chlorkohlensäureäthers 24 Stunden lang am Rückflußkühler bei Zimmertemperatur sich selbst überläßt. Das Urethan stellt farblose, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 105° dar.

Das *Jodmethylat des Dimethylbenzopseudocumidins*, $C_6H_5.CO.C_6H(CH_3)_2N.(CH_3)_2.CH_3J$, gewinnt man durch mehrstündiges Erhitzen von Benzocumidin mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bei 100° im geschlossenen Rohre. Aus Wasser umkrystallisiert, schießt die Verbindung in schönen breiten Prismen aus, die im Vakuum getrocknet, Krystallwasser verlieren und zu einem undurchsichtigen weißen Pulver zerfallen. So getrocknet, schmilzt der Körper bei 187°, indem er bei dieser Temperatur jedenfalls in Jodmethyl und Dimethylbenzocumidin zerfällt.

Zinkchlorid bewirkt eine tiefer gehende Reaktion mit Benzocumidin, als sie Döbner bei dem Benzoanilin beobachtete (**81.** 691; **82.** 171). Aus der dunkelbraun gefärbten Schmelze konnte nicht das erhoffte Nitril, wohl aber Pseudocumidin in ziemlicher Quantität isoliert werden; außerdem ließ sich noch das Auftreten einer flüssigen Base konstatieren, die indessen nicht weiter untersucht wurde.

Das Phtalpseudocumid giebt mit alkoholischem Ammoniak eine Verbindung, welche bei 218° schmilzt und dabei in Ammoniak und Phtalcumid zerfällt. Es lag die Vermu-

tung nahe, daſs die neue Verbindung durch eine einfache Anlagerung von Ammoniak an das Phtalcumid entstanden, mithin das *Phtalpseudocumidamid*:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO—NH.C_6H_2(CH_3)_3\\CONH_2\end{matrix}$$

sei; durch konzentrierte Schwefelsäure wird es in Phtalsäure und Cumidin gespalten, ohne daſs sich eine Spur einer Sulfonsäure erzeugte. Methylamin und Phtalcumid liefert das *Methylphtalpseudocumidamid*, $C_6H_4<\begin{matrix}CONH.C_6H_2(CH_3)_3\\CONHCH_3\end{matrix}$, vom Schmelzpunkte 215°; das *Allylphtalpseudocumidamid*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH.C_6H_2(CH_3)_3\\CO.NH.C_3H_5\end{matrix}$, schmilzt bei 179°. Das Di- und Trimethylamin, die entsprechenden Homologen, sowie die Amine der aromatischen Reihe sind ohne Einwirkung auf Phtalpseudocumid.

Erhitzt man Phtalpseudocumid mit alkoholischem Kali, so entsteht das Kaliumsalz der *Phtalpseudocumidsäure*, welche die Zusammensetzung:

$$C_{17}H_{17}NO_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CONH.C_6H_2(CH_3)_3\\COOH\end{matrix}$$

besitzt und bei 179° mit Zerfall in Phtalcumid und Wasser schmilzt.

Das *Phtalorthotoluid*, $C_6H_4(CH_3)N:C_8H_4O_2$, aus Orthotoluidin und Phtalsäureanhydrid erhalten, schmilzt bei 182°, das in analoger Weise dargestellte *Phtalmetatoluid* schmilzt bei 153°.

Wird das von Michael (**77**. 357) dargestellte Phtalparatoluid mit Benzoylchlorid erhitzt, so entsteht *Phtalbenzoparatoluid*, $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)N:C_8H_4O_2$, in farblosen schönen Krystallen, denen indessen trotz aller äuſseren Anzeichen der Reinheit der konstante Schmelzpunkt fehlte. Es liegen augenscheinlich zwei Verbindungen vor, von denen Vf. bis jetzt die am höchsten schmelzende isoliert hat. Diese (bei 202° schmelzende) Verbindung geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali zunächst in eine Phtalbenzoparatoluidsäure und dann in eine gelbgefärbte Base über. Die um 40° niedriger, also bei ca. 160° schmelzenden Krystalle liefern in gleicher Weise, wie die hoch schmelzenden, mit konzentrierter Schwefelsäure eine Base von gelber Farbe. (Inaug.-Dissert. 9. März. 1. Chem. Univ.-Labor. Berlin.)

C. Loring Jackson, *Über die Reduktion von Campher zu Borneol.* Vf. verteidigt seine in Gemeinschaft mit Menke angegebene Darstellung des Borneols aus Campher (**84**. 36) gegen die Einwürfe von Kachler und Spitzer (**84**. 280). Eine sehr gute Ausbeute an Borneol erhält man bei Anwendung einer Lösung von 10 g Campher in 50 g Weingeist, welche man mit 6 g Natrium versetzt; das letztere wird zuerst in kleinen Portionen von 0,2 g zugefügt. Es resultiert dabei ein Borneol, welches schon im rohen Zustande bei 196° schmilzt und bereits durch einmalige Krystallisation aus Ligroin ganz rein erhalten werden kann. (Amer. Chem. Journ. **6**. 404—7. Chem. Laborat. des „Harvard College".)

7. Analytische Chemie.

Alfred W. Allen, *Über einige neue oder wenig bekannte Anwendungen des Nitrometers.* Bis jetzt wurde das Nitrometer von Lunge hauptsächlich nur zur Bestimmung von Stickstoffsäuren oder Salzen derselben verwendet. Wie aber Vf. zeigt, kann das Nitrometer, wenn man an Stelle des Quecksilbers eine Salzlösung als Sperrflüssigkeit anwendet, für viele Bestimmungen anderer Art mit Vorteil benutzt werden.

Schon viele Chemiker haben sich bemüht, eine schnelle technische Probe für *Äthylnitrit* zu finden. D. B. Dott schlug vor, letzteres mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure zu behandeln und das ausgeschiedene Jod zurückzutitrieren:

$$C_2H_5.NO_2 + KJ + H_2SO_4 = KHSO_4 + C_2H_5.OH + J + NO.$$

Vf. findet es vorteilhafter, die Reaktion im Nitrometer vorzunehmen und das entwickelte Stickoxyd zu messen. 5 ccm der Probe werden durch den Dreiwegehahn in das mit Salzlösung gefüllte Nitrometer eingelassen und dann getrennt, 5 ccm konzentrierte Jodkaliumlösung und 5 ccm verdünnte Schwefelsäure zugefügt. Die Reaktion kann durch Schütteln in wenigen Minuten vollendet werden.

Eine andere nützliche Anwendung des Nitrometers findet bei der Bestimmung des *Harnstoffes* im Urine statt. 2 ccm desselben werden in das mit Salzlösung gefüllte Nitrometer eingelassen, dann fügt man 10 ccm einer Lösung von Brom in Natron hinzu. Die Stickstoffentwicklung wird durch Schütteln beschleunigt. Oft ist es besser, die Stick-

stoffentwicklung in einem kleinen, durch einen Kautschukschlauch mit dem Dreiwegehahne des Nitrometers verbundenen Kölbchen vorzunehmen.

Der so angeordnete Apparat eignet sich auch ausgezeichnet zur Bestimmung der *Kohlensäure* in Carbonaten an Stelle des SCHEIBLER'schen Apparates. Auch die Analyse von Wasserstoffsuperoxyd kann mit Vorteil im Nitrometer ausgeführt werden. Man bringt die Superoxydlösung im Nitrometer mit Kaliumdichromat zusammen, wobei Zersetzung zu Wasser und Sauerstoffgas eintritt.

Während das Nitrometer bis jetzt häufige Anwendung zur Gasentwicklung und Messung fand, sind seine Vorzüge als Gasabsorptionsapparat ganz übersehen worden. ALLEN hat zur schnellen Analyse von *Hochofengasen* einen einfachen Apparat zusammengestellt, bei welchem die in einem Wassergefäfse befindliche Meſsröhre in eine Capillare mit Hahn endet, worin zwei Platindrähte eingeschmolzen sind. Die Meſsröhre steht in Verbindung mit einer senkrechten Röhre und ist unten durch einen Röhrenansatz und Schlauch mit der Standflasche verbunden. Die Capillare ist mit dem Dreiwegehahne des Nitrometers in Verbindung.

Das Nitrometer kann, weil es mit einem Dreiwegehahne versehen ist, auch zur Entwicklung von reinen Gasen, wie Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, verwendet werden. Die unten abgeschnittene Nitrometerröhre wird mit Schwefelsäure, Marmor u. dgl. gefüllt. Die Säure läſst man aus dem damit verbundenen Gefäfse zufliefsen. Das entweichende Gas entnimmt man mitttels des Dreiwegehahnes. (Journ. Soc. Chem. Ind. **4**. 178—82; Pol. Journ. **256**. 331—32.)

M. Gläser, *Über die Einwirkung des Kaliumhypermanganats auf unterschwefligsaures Natron.* MORAWSKI und STINGL (**83**. 736) haben die Ansicht ausgesprochen, daſs bei der Einwirkung von Kaliumhypermangat auf Lösungen oxydierbarer Körper unter Ausschluſs freier Mineralsäuren vollständige Oxydation stattfindet, und hierbei die Verbindung $KH_3Mn_4O_{10}$ entsteht. Wenn dieser Satz allgemeine Geltung hat, so muſs auch das unterschwefligsaure Natron durch Permanganat vollständig in Natriumsulfat übergeführt werden, wenn keine freie Mineralsäure vorhanden ist.

HÖNIG und ZATZEK (**83**. 702) behaupten jedoch, daſs diese Oxydation quantitativ nur in alkalischer Lösung vor sich geht, wobei sich aber nicht die oben angegebene Verbindung $KH_3Mn_4O_{10}$, sondern der Körper $KH_3Mn_2O_6$ bilden soll. Sie stellen nun für diesen Prozeſs die folgende Gleichung auf:

$$9Na_2S_2O_3 + 12K_2Mn_2O_8 + 12H_2O + K_2CO_3 = 8KH_3Mn_2O_6 + 9Na_2SO_4 + 9K_2SO_4 + CO_2.$$

Aus dieser Gleichung ist zu ersehen, daſs bei der Reaktion von übermangansaurem Kali auf unterschwefligsaures Natron in mit kohlensaurem Kali alkalisch gemachter Lösung das kohlensaure Kali mit in den Prozeſs eintreten, und sich hierbei Kohlensäure entwickeln müſste.

Auf Veranlassung von STINGL und MORAWSKI hatte Vf. neuerlich die Einwirkung des Kaliumhypermanganats auf unterschwefligsaures Natron studiert und ist hierbei zu den nachfolgend verzeichneten Resultaten gelangt, welche im wesentlichen von denen von HÖNIG und ZATZEK abweichen und die Angaben MORAWSKI's und STINGL's bestätigen.

Um vor allem die von HÖNIG und ZATZEK aufgestellte Gleichung zu kontrollieren, versuchte er, die frei werdende Kohlensäure quantitativ zu bestimmen. Hierzu benutzte er den von KOLBE für Kohlensäurebestimmungen angegebenen Apparat. In den Zersetzungskolben wurde die Lösung von 2,4738 g krystallisiertem unterschwefligsauren Natron gebracht, welche mit der nach der Gleichung berechneten Menge kohlensauren Kali alkalisch gemacht wurde; die zur Zersetzung notwendige Menge Chamäleon wurde durch den Kugeltrichter bei gewöhnlicher Temperatur zufliefsen gelassen, hierauf wurde bis zum Kochen erhitzt. Der Absorptionsapparat für die Kohlensäure zeigte aber keine Gewichtszunahme, während sich nach der Gleichung 0,0488 g CO_2 hätten entwickeln sollen. Es ist somit dadurch der Beweis erbracht, daſs bei der Einwirkung von Kaliumhypermanganat auf unterschwefligsaures Natron in mit kohlensauren Alkalien alkalisch gemachter Lösung keine Kohlensäure frei wird.

Nun wurde der erhaltene Niederschlag abfiltriert und gut gewaschen und im Filtrate das kohlensaure Kali durch Titration bestimmt. Während unter der Annahme, daſs das Kaliumcarbonat nicht in chemische Aktion tritt, im Filtrate 0,1532 g kohlensaures Kali hätten vorhanden sein müssen, waren durch die Titration nur 0,0116 g kohlensaures Kali nachzuweisen.

Nachdem also auf diese Weise nicht das ganze zugesetzte kohlensaure Kali gefunden

werden konnte, so mufste ein Teil des Kaliumcarbonats als solches im Niederschlage enthalten sein. Hiervon überzeugte sich Vf. durch eine direkte Kohlensäurebestimmung im Niederschlage, wozu er wieder den KOLBE'schen Apparat benutzte. Die Zersetzung geschah durch Schwefelsäure. Hierbei lieferte der Niederschlag, welcher aus 4,9475 g krystallisiertem unterschwefligsauren Natron erhalten wurde, 0,0614 g CO_2.

Durch diese Versuche ist erwiesen, dafs die Manganite, welche bei der Zersetzung des Permanganates durch oxydierbare Körper in mit kohlensauren Alkalien alkalisch gemachten Lösungen entstehen, kohlensaures Alkali als solches hartnäckig zurückhalten, worauf schon MORAWSKI und STINGL in ihrer Abhandlung hingewiesen haben. Es ist daher selbstverständlich, dafs bei der Analyse solcher, kohlensaures Kali enthaltender Niederschläge der Mangangehalt niedriger, der Kaliumgehalt höher ausfallen mufs, als es die Formel $KH_3Mn_4O_{10}$ fordert.

Nachdem sich Vf. von der Unrichtigkeit der von HÖNIG und ZATZEK aufgestellten Gleichung überzeugt hatte, wiederholte er die Versuche über die Einwirkung des Permanganats auf neutrale Lösungen von unterschwefligsaurem Natron. In die kochende Lösung dieses Salzes wurde so lange Chamäleon zufliefsen gelassen, bis dauernde Rotfärbung eintrat. Der Niederschlag wurde abfiltriert, gut gewaschen und im Filtrate die Schwefelsäure bestimmt, nachdem vorher der Überschufs des Chamäleons durch Oxalsäure zerstört worden war. Diese Bestimmungen zeigten, dafs das gesamte unterschwefligsaure Natron in Natriumsulfat übergegangen ist, also vollständige Oxydation stattgefunden hat.

Um die Mengen von Hypermanganat und unterschwefligsaurem Natron zu ermitteln, welche in Wechselwirkung treten, wurden unter verschiedenen Umständen Versuche angestellt, aus denen sich ergiebt, dafs im Mittel zur Oxydation von 1 g $Na_2S_2O_3.5H_2O$ 1,6621 g Permanganat notwendig sind, was ziemlich gut mit dem Reaktionsverhältnisse $3Na_2S_2O_3.5H_2O:4K_2Mn_2O_8$ stimmt.

Schliefslich ermittelte Vf. die Zusammensetzung der bei der Reaktion in neutraler Lösung entstandenen braunschwarzen Niederschläge. Die zur Analyse verwendeten Substanzen rührten von verschiedenen Darstellungen her, und wurden dieselben vor der Analyse bei 100° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Analysen zeigten, dafs die Niederschläge eine Zusammensetzung haben, die am besten der Formel $KH_3Mn_4O_{10}$ entspricht.

Auf Grund der ermittelten Daten läfst sich daher folgende Reaktionsgleichung zwischen Kaliumhypermanganat und unterschwefligsaurem Natron in neutraler Lösung aufstellen:

$$3Na_2S_2O_3 + 4K_2Mn_2O_8 + 3H_2O = 2KH_3Mn_4O_{10} + 3Na_2SO_4 + 3K_2SO_4.$$

Aus den im Vorhergehenden beschriebenen Versuchen geht hervor, dafs durch die Arbeit von HÖNIG und ZATZEK über das unterschwefligsaure Natron der von MORAWSKI und STINGL ausgesprochene Satz: „das Kaliumpermanganat giebt drei Atome Sauerstoff an oxydierbare Körper leicht ab, wenn keine freie Mineralsäure vorhanden ist, und es entsteht hierbei nicht Mangansuperoxydhydrat, sondern $KH_3Mn_4O_{10}$", nicht widerlegt, sondern vielmehr durch Vf.s Untersuchungen bestätigt wurde. (Monh. **6**. 329—33. Ende Mai [16.* April] Wiener Akademie, Bielitz.)

Meineke, *Eine abgekürzte Methode der Phosphorsäurebestimmung durch Molybdänfällung.* (Rep. anal. Chem. **5**. 153—62. Mitte Mai [März] Wiesbaden, Chemische Versuchsstation.)

Andrew Thomson, *Über eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Eisen.* Der Vf. benutzt hierzu die bekannte Rhodankaliumreaktion. Die Methode ist fast allgemein anwendbar, da Silber und Kupfer und in einigen Fällen auch Kobalt die einzigen Substanzen sind, welche störend wirken können. Um die Analyse auszuführen, wird eine gewogene Menge der Substanz in Säure gelöst, der Überschufs der letzteren durch Abdampfen verjagt, das Eisen, wenn nötig, durch Kaliumpermanganat in das Ferrisalz umgewandelt und schliefslich die Lösung auf 1 l verdünnt. Nun werden zwei ganz gleiche Cylinder mit 5 ccm Salzsäure oder Salpetersäure (1 : 5) und 15 ccm Rhodankaliumlösung (40 g in 1 l) gefüllt und der Inhalt des einen Cylinders mit einer abgemessenen Menge der zu prüfenden Lösung versetzt. Beide Cylinder werden nun auf gleiche Höhe mit Wasser gefüllt und der zweite Cylinder mit einer titrierten Eisenlösung, welche 0,1 mg in 1 ccm enthält, versetzt, bis die Farbe beider übereinstimmt. (Chem. N. **51**. 259. 29. [21.] Mai. London, Chem. Soc.)

Alfred W. Stokes und **R. Bodmer**, *Bestimmung von Milchzucker und Rohrzucker in Gemengen.* Die Vff. wenden FEHLING'sche Lösung an, welche folgendermafsen bereitet wird: Auflösen von 34,65 g krystallisiertes Kupfersulfat, 170 g Seignettesalz und 170 g Kaliumnitrat in 1 l Wasser. Hiervon werden 120 ccm mit 400 ccm Ammoniak

(spez. Gewicht 0,880) versetzt und auf 1 l verdünnt. 10 ccm dieser Lösung entsprechen 0,005 g Glykose. Das Verfahren ist besonders geeignet zur Bestimmung von Rohrzucker als Zusatz zur Milch oder kondensierter Milch. Die Probe wird stark verdünnt und in eine Bürette gebracht, deren Ausflufsende mittels eines mit Quetschhahn versehenen Kautchukrohres mit einer Kochflasche verbunden ist, so dafs letztere daran hängt. Der Stöpsel des Kolbens hat aufserdem ein seitlich umgebogenes Gasabführungsrohr. Man bringt in den Kolben 40 ccm der Kupferlösung, erhitzt zum Sieden und läfst die Zuckerlösung einfliefsen, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Zur Prüfung der Genauigkeit läfst man in eine andere, ebenso behandelte Flasche mit 40 ccm Kupferlösung 0,2 ccm weniger von der Zuckerlösung einfliefsen und erhitzt zum Sieden. Ist die blaue Farbe noch nicht verschwunden, so war die erste Titration bis auf 0,1 ccm genau. Eine andere Portion der zu untersuchenden Substanz wird zehn Minuten lang mit 2 p. c. Citronensäure gekocht; hierdurch wird der Rohrzucker vollständig invertiert, und der Milchzucker bleibt unverändert, selbst wenn man das Kochen bis 30 Minuten fortsetzt. Die abgekühlte Flüssigkeit wird mit Ammoniak neutralisiert und wie vorher titriert, wodurch man die Menge des Milchzuckers und Rohrzuckers erhält. Die Differenz der beiden Bestimmungen ergiebt den Gehalt an Rohrzucker. Die Vff. fanden, dafs die reduzierende Wirkung des Milchzuckers 52 p. c. von der der Glykose beträgt. Auf diese Weise lassen sich die Resultate mit Hilfe einer Tabelle leicht berechnen. (Chem. N. **51**. 193—94. 24. April.)

F. A. Flückiger, *Über die Bestimmung des Morphins im Opium.* (Arch. Pharm. [3.] **23**. 254—69.)

J. Herz, *Bestimmung der schwefligen Säure im Bier.* 200 ccm Bier werden der Destillation unterworfen und jedesmal 100 ccm, nach vorhergegangenem Ansäuren mit Phosphorsäure, abdestilliert. In dem Destillate werde dann die schweflige Säure gewichtsanalytisch als Bariumsulfat bestimmt. Bier aus dem königl. Hofbräuamte zu München enthielt 0,00179 g und 0,00261 g SO_2 pro Liter. Bei weiterer Untersuchung von 84 Biersorten betrug der Gehalt an SO_2 im Mittel 0,00373 g pro Liter. Auf grund dieser Befunde betrachtet Vf. Biere, die bei Anwendung von 200 ccm im Destillate 5 bis 10 mg $BaSO_4$ liefern, als der Verwendung von Sulfiten dringend verdächtig, wogegen Biere, die unter obigen Bedingungen mehr als 10 mg $BaSO_4$ liefern, bestimmt als sulfithaltig erklärt werden müssen. (Rep. anal. Chem. **5**. 58.)

E. Ludwig, *Methode zur Bestimmung der Harnsäure.* Der Vf. hat die Methode der Harnsäurebestimmung nach SALKOWSKI in folgender Weise modifiziert: Aus 100 ccm Harn wird durch gleichzeitigen Zusatz von Magnesiamixtur und ammoniakalischer Silberlösung die Harnsäure als Magnesiumsilbersalz und die Phosphorsäure als Tripelphosphat gefällt, der Niederschlag der Harnsäureverbindung durch Erwärmen mit einer Schwefelkaliumlösung zersetzt, von Schwefelsilber und Tripelphosphat abfiltriert, und aus dem harnsaures Kalium enthaltenden Filtrate durch Einengen nach Zusatz von Salzsäure die Harnsäure krystallinisch ausgefällt, letztere auf einem Glaswollfilter gesammelt, durch Schwefelkohlenstoff von beigemengtem Schwefel befreit, getrocknet und gewogen. Bei sorgfältigem Arbeiten erhält man so bis auf 2 p. c. richtige Resultate, die übrigens auch gut mit denen der Bestimmung nach SALKOWSKI's Methode übereinstimmen: die Differenz der Werte zwischen beiden liegt immer erst in der dritten Dezimale. Manche Harne, insbesondere Fieberharne, geben nach Zerlegung des Niederschlages durch Schwefelkalium ein trübes, braungefärbtes Filtrat: Vf. empfiehlt, dasselbe mit Salzsäure schwach anzusäuern, zur Trockne abzudampfen und den Rückstand mit heifsem Wasser und so viel Kalilauge tropfenweise zu versetzen, bis die Harnsäure gelöst ist, dann vom Schwefelsilber abzufiltrieren und aus dem Filtrate, wie oben, die Harnsäure abzuscheiden. Eiweifsharne sind vorher vom Eiweifs zu befreien, am besten nach Zusatz von konzentrierter Salzlösung und Essigsäure durch Erhitzen und das Filtrat so zu behandeln, wie oben für genuinen Harn angegeben; es fällt dann die Bestimmung der Harnsäure im eiweifshaltigen Harne ebenso genau aus wie im eiweifsfreien. Beiläufig hat Vf. beobachtet, dafs nach dem Ansäuern des Harns mit Salzsäure die Ausscheidung der Harnsäure nicht nach 24 Stunden beendet ist, sondern in geringer Gröfse noch einige Tage (bis zum sechsten Tage) andauert. (Wiener med. Jahrb. 1884. 597—608; Med. C.-Bl. **23**. 319—18.)

Russel W. Moore, *Notizen zur Hübl'schen Methode der Prüfung von Ölen und Fetten.* Vf. hat das HÜBL'sche Verfahren (Dingl. Pol. J. **253**. 281) geprüft und die Angaben von HÜBL bestätigt gefunden. Oleomargarin und Schweinefett absorbieren gröfsere Mengen Cocusöl und geringere Mengen von Jod als Butter; aus diesem Grunde ist die Methode zur Püfung der letzteren auf fremde Fette nicht anwendbar, weil man durch geeignete Mischung ein Präparat herstellen kann, welches sich gegen Jod, wie die echte

Butter verhält. (Amer. Chem. Journ. **6**. 416—19. 24. Januar [Februar] Princeton N. J. John C. Green School of Science.)

Kleine Mitteilungen.

Darstellung harzfreier Schmier- und Einfettungsöle, von C. ROTH. 100 kg der über 300° siedenden Kohlenwasserstoffe des Erdöles oder Braunkohlenteeröles werden mit 5 kg 80 prozentiger Essigsäure in Holzbottichen $^1/_2$ Stunde lang gemischt und dann bis zur vollkommenen Schichtung beider Flüssigkeiten stehen gelassen. Hierauf wird das Öl mittels eines Hebers oder einer anderen Ablaufvorrichtung entfernt und in einem besonderen Gefäfse so lange mit Wasser behandelt, bis die saure Reaktion verschwunden ist. Um die letzten Anteile Säure zu entfernen, wird das Öl mit 10 p. c. Natronlauge von 1,4 spez. Gew. durchgeschüttelt, hierauf von letzterer getrennt und dann mit Wasser vollkommen ausgewaschen.

Ist das ursprünglich angewendete Öl nicht sehr harzhaltig gewesen, so kann die angewendete Menge Essigsäure noch einmal benutzt werden. Die Wirkung der Essigsäure besteht darin, dafs sie bei der angeführten Konzentration die harzigen Körper aufnimmt, insofern sich dieselben beim Verdünnen mit Wasser als weifse Flocken ausscheiden.

MAURY jun. empfiehlt dagegen nach einem französischen Patente Gemische von Mineralölen mit Pflanzenölen, welche durch Alkalicarbonate verseift werden, als „Oleat Maury" zum Einfetten der Wolle. (D. P.; Pol. J. **255**. 540.)

Zur Prüfung des Wachses, von E. DIETERICH. Neben den physikalischen Untersuchungsmethoden des Bienenwachses, welche aber bei Mischungen oft recht zweifelhafte Resultate geben, hat sich unter den chemischen Prüfungsmethoden die von F. BECKER in Vorschlag gebrachte und von HÜBL weiter ausgearbeitete Verseifungsprobe als besonders brauchbar oder vielmehr, wie man jetzt wohl behaupten kann, als die einzige, wirklich brauchbare chemische Probe bewährt. Dieselbe beruht bekanntlich darauf, dafs man nicht nur die Gesamtmenge des zum Verseifen des Wachses nötigen Alkalis bestimmt, sondern auch die zur Sättigung der freien Säure (Cerotinsäure) erforderliche Menge Alkali ermittelt; man erhält auf diese Weise zwei Zahlen: die eine stellt die Menge der freien Säure (Säurezahl), die zweite die Menge des verseiften Äthers — Palmitinsäure, Myricyläther — (Ätherzahl) dar. Bei echtem gelben Bienenwachse ist das Verhältnis beider Zahlen beinahe konstant 1 : 3,75. HÜBL erhielt bei seinen Untersuchungen für Bienenwachs und Wachssurrogate folgende Zahlen:

	Säurezahl	Ätherzahl	Verhältniszahl
Japanwachs . .	20	200	10
Carnaubawachs . .	4	75	19
Talg	4	176	44
Stearinsäure . .	195	0	0 : 195
Harz	110	1,6	0,015
Neutrale Stoffe: Paraffin Ceresin .	0	0	0
Bienenwachs . .	20	75	3,75.

Man erkennt aus dieser Tabelle leicht, dafs, wenn man bei Untersuchung des Wachses die erhaltenen Zahlen gegen einander abwägt, es nicht schwer ist, die Art und die Menge des Surrogates festzustellen.

Vf. untersuchte nach der HÜBL'schen Methode eine grofse Anzahl Sorten Wachs und bezeichnet die Probe ebenfalls als eine solche, die stets zuverlässige Resultate giebt und verhältnismäfsig sehr kleine Zusätze erkennen läfst; er konnte die von HÜBL angegebenen Werte bestätigen, nämlich Säurezahl 19—21, Ätherzahl 74—77, Verhältniszahl 3,6—3,8. Es wurden zu verschiedenen Malen Verfälschungen nachgewiesen, namentlich solche mit Ceresin, aber auch einige mit Kolophonium, resp. Japanwachs. Das spez. Gewicht des echten Bienenwachses fand Vf. in 130 Fällen zwischen 0,963 und 0,967. (Geschäftsberichte April 1885; Arch. Pharm. [3.] **23**. 351 bis 352.)

Über die Bleirohre der Wasserleitungen, von S. STEINER. In den grofsen Budapester Häusern bestehen die Wasserleitungen gewöhnlich aus Bleirohren; es wurde daher das

Wasser auf Blei untersucht, wozu die seit zehn Jahren in Gebrauch stehende, 39 m lange Leitung des hygieinischen Institutes als Objekt diente. Die mit Berücksichtigung der individuellen Verschiedenheiten noch als unschädlich zulässige maximale Bleimenge wurde auf grund der Angaben von GRAHAM und CALVERT auf 0,7 mg Blei im Liter Wasser angenommen. Zur Bleibestimmung wurde das Wasser mit Salpetersäure eingedampft, diese durch Salzsäure verdrängt, in heifser Salzsäure gelöst und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach mehrtägigem Abstehen wurde das Schwefelblei in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure zur Trockne gebracht und aus dem Gewichte der Bleigehalt berechnet.

Aus dem Strafsenhydranten entnommenes Wasser (6 l) erwies sich als bleifrei.

Die Hausleitung lieferte nach reichlichem Auslaufen unter raschem Strömen Wasser (an 8 Tagen je 1 l genommen und vereinigt), welches im Liter 0,085 mg Blei enthielt. Nach reichlichem Auslaufen in langsamem Strome entnommenes Wasser (2 l) enthielt schon 1,04 mg Blei im Liter; im Rohre gestandenes nach 24 Stunden sogar 1,224 mg, nach 48 Stunden 1,7 mg, nach sieben Tagen 3,25 mg und nach einem Monate sogar 4,7 mg.

Die Bleirohre dürften daher in Budapest gewöhnlich keinen Gesundheitsschaden verursachen, können aber bei langsamer Wasserentnahme aus einer langen Leitung oder Genufs im Rohre gestandenen Wassers zu Vergiftungen führen. Da aber nicht zu erwarten steht, dafs das Grofs der Bevölkerung stets darauf achten wird, nur nach reichlichem Auslaufen im starken Strome entnommenes und niemals im Rohre gestandenes Wasser zu trinken, sollte die Verwendung von Bleirohren ganz eingestellt oder wenigstens auf unvermeidliche kurze Verbindungen beschränkt werden. (Arch. f. Hygieine; Pharm. Centralh. **26**. 270—71.)

Veränderungen und Wirkungen des Rieselwassers bei der Berieselung, von J. KÖNIG. Mit vollem Rechte wendet man in neuerer Zeit der Kultur und Pflege der Wiesen bei weitem gröfsere Sorgfalt zu, als dies in den meisten Fällen in früherer Zeit geschah. Die Ansicht, dafs die Wiese keiner Düngung bedürfe, dafs das Gras „von selbst" wüchse, ist überwunden; allenthalben hat man eingesehen, dafs auch die Wiese pfleglich behandelt, gedüngt sein will, dafs dieselbe dann aber auch die darauf verwendete Arbeit in reichem Mafse lohnt und hohe Erträge an dem für viele Zwecke der Wirtschaft durch nichts zu ersetzenden Heu von vorzüglicher Qualität liefert. Von gröfster Wichtigkeit für das Wachstum der Wiesenpflanzen, das ist eine allgemein bekannte Thatsache, ist das Wasser, d. h. das Wasser in richtiger Menge und zur rechten Zeit. Für die Wiese nicht nur, sondern für alle Kulturpflanzen gilt übrigens der alte Satz: „Das Wasser ist das Beste" in vollem Mafse; denn in der Regel ist das Wasser derjenige Nährstoff, welcher in geringster Menge im Boden vorhanden, von welchem alle Erträge, nach dem LIEBIG'schen Gesetze, in erster Linie abhängig sind. Aus diesem Grunde spielt auch die Berieselung der Wiesen bei deren Pflege eine bedeutende Rolle, und zwar sollen durch dieselbe den Wiesen nicht nur Wasser, sondern auch die übrigen Nährstoffe, Stickstoff, Phosphorsäure, Kali u. s. w. zugeführt werden.

Diese Berieselung erfolgt in der verschiedensten Weise, entweder durch einfaches Überlaufenlassen des Wassers oder durch eine der künstlichen Ent-, bezw. Bewässerungssysteme von PETERSEN, VINCENT u. s. w. Alle diese einzelnen Methoden haben ihre Anhänger und Gegner gefunden; man hat die verschiedensten Gründe für und wider dieselben angeführt, ohne dafs bisher wissenschaftliche, d. h. sichere Grundlagen für die Beurteilung der einzelnen Bewässerungsarten existierten. Namentlich über die unter den verschiedensten Verhältnissen zweckmäfsigsten Wassermengen, über die Art, in welcher die Nährstoffe vom Wiesenboden absorbiert werden, über die Form, in welcher deren Zuführung am besten erfolgt u. s. w., fehlte es bisher an erschöpfenden Untersuchungen.

Diesem Mangel hat Vf. durch eine grofse Reihe sorgfältiger Beobachtungen abgeholfen, welche von grofser praktischer Bedeutung sind, und deren Resultate nach den „Landwirtschaftl. Jahrbüchern 1885. Heft 2" hier mitgeteilt werden soll. Dafs auch die Berieselung des Ackerlandes z. B. durch Spüljauche dadurch beleuchtet wird, liegt auf der Hand, und können deshalb die KÖNIG'schen Untersuchungen auch für die Städte, welche Spüljauchenberieselung besitzen oder mit deren Anlage umgehen, Interesse beanspruchen.

Die Resultate seiner Beobachtungen fafst KÖNIG in folgende Sätze zusammen:

1. Die prozentische Abnahme der Wassermenge bei einer Berieselung ist um so gröfser, je geringer die aufgeleiteten Wassermengen sind; gleiche Flächen verlieren (verdunsten) dagegen unter sonst denselben Verhältnissen annähernd gleiche absolute Mengen Wasser, mag ihnen viel oder wenig ($^1/_4$ normal) Wasser zugeführt werden, wenn nur soviel, dafs die Wiesen sich im stets wassergesättigten Zustande befinden.

2. Ein Wasser wird um so mehr ausgenutzt, je geringer die aufgeleiteten Wassermengen sind; die absolute Ausnutzung, d. h. die absolute zur Resorption gelangende Menge Nährstoffe ist für gleiche Flächen unter sonst denselben Verhältnissen (und bei einem Wasser von guter Qualität) annähernd gleich, mag den Flächen viel oder wenig Wasser zugeführt werden. Aus dem Grunde kann ein Wasser um so häufiger benutzt werden, je besser es ist, und umgekehrt

sind, um gleiche Düngewirkungen zu erzielen, um so gröfsere Wassermengen erforderlich, je geringhaltiger ein Wasser ist.

3. Da ein Wasser um so mehr an mineralischen Düngstoffen verliert, je ärmer der Boden daran ist, so kann ein Wasser auf magerem, armem Boden nicht so häufig mit demselben Vorteil zur Wiederbenutzung gelangen, als auf gutem, nährfähigerem Boden.

4. Die düngende Wirkung, d. h. die Abgabe von Mineralstoffen beruht nicht so sehr auf einer Absorption durch den Boden, als auf einer direkten Aufnahme durch die Pflanzen je nach Bedürfnis; dieselbe ist um so stärker, je lebhafter das Wachstum der Pflanzen ist.

5. Die düngende Wirkung eines Rieselwassers kommt jedoch nicht in erster Linie in Betracht, sondern vielmehr die bodenreinigende, oxydierende und entsäuernde Wirkung. — Die mangelhafte Düngerwirkung eines Rieselwassers läfst sich durch Zufuhr künstlicher Düngemittel oder durch Kompost ersetzen (selbst das ärmste Wasser, ja Regenwasser läfst sich mit Vorteil zur Rieselung verwenden; man kann aber von ihm keine düngende Wirkung erwarten, sondern mufs diese nebenbei zu ergänzen suchen), nicht aber die entsäuernde Wirkung, welche wir bei den Ackerfeldern durch Wenden (Pflügen oder Graben) zu erreichen suchen. Man kann annehmen, dafs eine Vegetationsperiode infolge der durch die Pflanzenwurzeln ausgeschiedenen organischen Säuren oder durch die abgestorbenen Wurzeln und Pflanzen selbst eine bestimmte Menge von organischer Substanz im Boden anhäuft, und dafs diese durch die Rieselung beseitigt, d. h. oxydiert werden mufs, wenn der Boden nicht versäuern soll. Diese entsäuernde Wirkung läfst sich je nach lokalen Verhältnissen durch die verschiedenen Wiesenbausysteme erreichen, nämlich:

6. Das VINCENTsche System, d. h. die einfache oberirdische Rückenbau- oder Hangbau-Rieselung, ist dort am Platze, wo man gröfsere Wassermengen zur Verfügung hat und der Untergrund hinreichend durchlässig ist; als eine mittlere hierzu erforderliche Wassermenge kann man 100 l pro Hektar und Sekunde annehmen. Hier wird durch die Masse des aufgeleiteten Wassers erreicht, was bei der Drainage die Bodenlüftung bewirkt.

7. Hat man weniger Wasser zur Verfügung, etwa 10—70 l pro Hektar, so kann man die oxydierende Wirkung des Wassers durch Drainage unterstützen.

8. Die PETERSENsche Drainage (mit vielen Ventilkästen) ist da am Platz, wo es gilt, mit den geringsten Mengen Wasser einen Effekt zu erzielen, oder wo man wegen zu starken Gefälles ein rasches Verschwinden des Wassers in den drainierten Untergrund befürchten mufs, oder wo bei geringen Wassermengen ein sehr sauerer Boden vorhanden ist, bei welchem die entsäuernde (oxydierende) Wirkung des Wassers durch abwechselndes Anfeuchten und Ablassen des Wassers, d. h. also durch Luftzuführung unterstützt werden mufs.

9. Disponiert man über mehr Wasser, etwa 20—30 l pro Hektar und Sekunde, und ist das Gefälle ein mäfsiges, so kann man zweckmäfsig von der ABELschen Drainage (nämlich einem einzigen Ventilkasten u. s. w. für eine gröfsere Fläche statt mehrerer) Gebrauch machen; sie hat auch noch den Vorzug, dafs sich das Wasser ganz allmählich erst auf einen, dann zwei Fufs u. s. w. abstellen läfst und nicht auf einmal wie bei PETERSEN, wodurch nicht selten infolge des auf einmal wirkenden zu starken Druckes der Wassersäule von vier bis fünf Fufs ein Wegspülen von feinen Bodenteilchen und eine Versandung der Drainröhren bedingt ist.

10. Sind noch gröfsere Wassermengen, etwa 50—70 l pro Hektar und Sekunde vorhanden, und hat man ferner nur ein geringes Gefälle, und kann die Drains hinreichend tief legen, so dafs ein Wegspülen des Bodens durch die Drains nicht zu befürchten ist, so kann man die Drainage ruhig wie im Acker legen, d. h. ohne irgend einen Ventilkasten anzubringen.

In den beiden ersten Fällen tritt weniger Wasser aus den Drains, aber mit einer stärkeren Oxydationswirkung, in dem letzteren mehr Wasser, aber mit schwächerer Wirkung, so dafs der Gesamteffekt annähernd gleich ist.

Wie schon erwähnt, kann die Lüftung eines Bodens auch unter Umständen zu weit gehen, indem eine gröfsere Menge gebildeter Kohlensäure auch einen erhöhten Austritt von Kalk zur Folge hat. — Hierin beruht ohne Zweifel wesentlich mit der Grund, dafs man in südlicheren Gegenden und im Sommer mit weniger Wasser zu rieseln pflegt als in nördlichen Gegenden resp. im Winter; bei der höheren Temperatur des Wassers und des Bodens können die Oxydationswirkungen so intensiv verlaufen, dafs sie eher schädlich als nützlich wirken, indem durch die erhöhte Kohlensäurebildung bei Anwendung von grofsen Wassermengen ein Auswaschen von Bodennährstoffen statthaben kann. Selbstverständlich spielen hierbei auch die verschiedenen Temperatur-Verhältnisse des Wassers und Bodens mit eine Rolle. — Weiterhin kann man von einem sehr mageren Wasser bei nur geringen vorhandenen Quantitäten auch keine düngende Wirkungen erwarten, sondern mufs alsdann besonders auf den Drainagesystemen durch künstliche Düngung nachhelfen. Um auch in dieser Hinsicht in etwas einen festeren Anhaltepunkt zu geben, glaubt Vf. ein Wasser als von guter mittlerer Qualität für Berieselungszwecke bezeichnen zu dürfen, welches pro 1 l enthält:

Sauerstoff	Kalk	Magnesia	Kali	Natron
4,0 ccm	100 mg	8,0 mg	10,0 mg	25,0 mg

Schwefelsäure	Chlor	Kohlensäure	Salpetersäure
30,0 mg	30,0 mg	175 mg	10 mg

Offenbar giebt es ein absolut bestes Wiesenbausystem nicht; jedes an seinem Orte und unter den rechten Verhältnissen.

Im Anschluſs an die vorstehend im Resultate mitgeteilten Versuche hat Vf. noch weitere Untersuchungen über die Reinigung von jauchigem und von Fabrikabflußwässern durch Drainage ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde ein für die betreffenden Versuche besonders konstruierter Rieselkasten, welcher die genaue Ermittelung der Mengen und der Bestandteile des zu- und abfließenden Wassers gestattete, mit frischem Rasen beschickt und derselbe in verschiedenen Jahreszeiten, zeitweise mit gewöhnlichem Leitungswasser, zeitweise mit demselben, unter Zusatz von Abortsjauche, berieselt. Es ergab sich, daſs für die wirklich auf- und abfließenden Wassermengen an Prozenten der einzelnen, im Wasser vorhandenen und namentlich in Betracht kommenden Substanzen durch die Berieselung vom Boden absorbiert wurden:

	Organ. Stoffe	Ammoniak	Organ. geb. Stickstoff	Phosphorsäure
25. Mai . . .	—	18,9	27,5	63,7
18. August . .	35,2	33,8	30,5	34,2
29. November .	9,8	20,7	25,9	38,0

Durch diese einmalige Berieselung wird also von den organischen, den eigentlichen Fäulnisstoffen, im Maximum nur $^1/_3$ absorbiert, so daſs zur völligen Reinigung eine mehrfache Wiederholung notwendig sein würde. Selbst bei der Spüljauchenrieselung der groſsen Städte, wobei in der Regel weniger Wasser im Verhältnisse zum Boden benutzt wird, als im vorliegenden Versuche, erfolgt, wie andere Beobachtungen zeigen, eine völlige Reinigung des Rieselwassers nicht.

In einer weiteren Untersuchung wurde das Maſs der Reinigung des Abflußwassers aus einer Strohpapierfabrik ermittelt.

Dieses Wasser gelangt unter Zusatz von Kalk in eine Reihe von Klärteichen, in denen sich ein groſser Teil der suspendierten Strohteile abscheidet. Von hier flieſst dasselbe in einer mittleren Menge von 4,4 l pro Sekunde fortwährend auf eine Wiese von $^2/_3$ ha Gröſse. Es betrug die Ab- (—) oder Zunahme (+) der einzelnen Stoffe des Wassers im Vergleiche zu dem Gehalte des unmittelbar aus der Fabrik austretenden Wassers in Prozenten:

	In den Klärteichen	Auf der Wiese	Im ganzen
Suspend. Schlammstoffe . . .	—33,4	—24,9	—58,3
Kalk	—25,1	— 8,2	—33,3
Kali	+21,6	— 4,2	+17,4
Salpetersäure	—47,7	—13,2	—60,9
Stickstoff in Form von Ammoniak	—25,7	+ 8,6	—17,1
Organisch gebund. Stickstoff. .	—32,4	—21,9	—54,3
Phosphorsäure	—82,9	— 2,1	—85,0

Die Zunahme des Kalis ist auf das Freiwerden dieses Stoffes aus dem Stroh in den Klärteichen zurückzuführen, während die Ursache des Plus an Ammoniak auf der Wiese in der betreffenden Umwandlung des organisch gebundenen Stickstoffes zu suchen ist. Sonst ersieht man aus den eben mitgeteilten Zahlen, daſs allerdings durch diese Berieselung eine erhebliche Reinigung des Papierfabrikwassers erfolgt, daſs aber die in demselben zurückbleibenden Fäulnisstoffe immerhin noch recht beträchtliche, und z. B. einen Bach mit wenig Wasser stark zu verunreinigen im stande sind. Daſs übrigens die Absorptionsfähigkeit des Bodens für die organischen Stoffe ihre Grenze hat, zeigt die hier benutzte Wiese. Die Krume derselben war infolge der Imprägnierung mit organischen Substanzen vollständig moorig und schwammig geworden und enthielt, auf wasserfreie Substanz berechnet, 11,18 p. c. Humus, während sich der Gehalt daran im nicht berieselten Boden auf 5,36 p. c. belief. Nach einiger Zeit würde die betreffende Wiese nicht mehr im stande sein, Fäulnisstoffe aus dem Rieselwasser aufzunehmen, sondern vielleicht davon sogar an das letztere abgeben, also statt einer Reinigung eine weitere Belastung desselben bewirken.

Es muſs daher die zu berieselnde Fläche, wenn der Zweck dieses Verfahrens erreicht werden soll, einerseits eine genügende Gröſse besitzen, andererseits aber für reichliche Durchlüftung und Sauerstoffzufuhr, resp. auf künstlichem Wege (Drainage etc.) gesorgt werden, damit die sich ansammelnden organischen Stoffe oxydiert werden und der Boden seine Absorptionsfähigkeit behält.

Saure Farbstoffe lösen sich in der ammoniakalischen Schicht in gröfserer Menge; Orseillerot färbt die untere Schicht nicht, die obere dagegen violett; Lackmus färbt beide blau und ein Gemenge von Lackmus und Orseille färbt die obere Schicht violett, die untere blau.

Kaliumsulfat. Von allen Kaliumsalzen ist das Sulfat am wenigsten in ammoniakhaltigem Wasser löslich. (LIEBIG hat bereits gezeigt, dafs das Kaliumsulfat in einer Kalilösung von 1,25 spez. Gewichte unlöslich ist.) Setzt man zu gesättigtem wässerigem Ammoniak einige Tropfen einer Kaliumsulfatlösung, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, welcher sich nur in einem grofsen Überschusse von Ammoniak wieder löst, dagegen leicht durch Zusatz von reinem Wasser verschwindet. Der Vf. hat die Löslichkeit des Kaliumsulfates in Wasser, welches mit verschiedenen Mengen Ammoniakflüssigkeit versetzt war, gemessen; er bediente sich hierzu eines wässerigen Ammoniaks, welches 25 p. c. Ammoniakgas enthielt. Hierbei wurde in folgender Weise verfahren:

Man brachte in einen wohl getrockneten Ballon eine überschüssige Menge von reinem gepulverten Kaliumsulfat, fügte ein bekanntes Volum Wasser hinzu, liefs sich einen Teil des Salzes lösen und versetzte das Ganze mit einem gemessenen Volum Ammoniak, wodurch ein Niederschlag hervorgebracht wurde, und verschlofs dann den Ballon hermetisch. Nach 48 stündigem Verweilen in einem Raume von konstanter Temperatur, während welcher Zeit man häufig umschüttelte, wurde dann ein gemessenes Volum der Flüssigkeit eingedampft. Auf diese Weise erhielt man bei einer Temperatur von 20° die folgenden Zahlen:

Volum des destillierten Wassers	Volum der Ammoniakflüssigkeit von 25 p. c.	Ammoniak enthalt. in 100 ccm	Gewicht von K_2SO_4 gelöst in 100 ccm
100	0	0	10,804 g
400	100	6,086 g	4,100
100	100	15,37	0,828
100	400	24,69	0,140
0	100	31,02	0,042

Mit Hilfe dieser Ziffern wurde eine Kurve konstruiert.

Wasser, welches bei 19° mit Ammoniakgas vollständig gesättigt war, löste 0,365 g K_2SO_4 im Liter.

Das aus seiner ammoniakalischen Lösung gefällte Kaliumsulfat zeigt ein krystallinisches Aussehen; unter dem Mikroskop stellt es verlängerte Prismen dar, welche oft X-förmig gruppiert sind. Dieser Niederschlag enthält kein gebundenes Ammoniak; filtriert man ihn rasch ab und preſst ihn dann zwischen Filtrierpapier aus, so hält er keine Spur Ammoniak zurück.

Diese geringe Löslichkeit des Kaliumsulfates könnte in der Analyse als charakteristisches Kennzeichen verwertet werden, denn sie ist dem Salze eigentümlich. Das Ammoniumsulfat ist in gesättigter Ammoniakflüssigkeit sehr leicht löslich; das Natriumsulfat etwas weniger, aber noch viel löslicher, als das Kaliumsulfat; 1 l Wasser, welches bei 20° mit Ammoniak gesättigt war, löste 6,32 g wasserfreies Natriumsulfat. Eine Lösung von Natrium- oder Ammoniumsulfat in gesättigtem Ammoniak giebt mit Lösungen eines Kaliumsalzes in gesättigtem Ammoniak einen Niederschlag von Kaliumsulfat, und ebenso verhält sich eine ammoniakalische Lösung von Calciumsulfat, welche gleichfalls Kaliumsulfat abscheidet. Endlich werden verdünnte Kalisalzlösungen, die weder mit Natriumditartrat, noch mit Platinchlorid (ohne Zusatz von Alkohol) einen Niederschlag geben, noch reichlich gefällt, wenn man sie mit gasförmigem Ammoniak sättigt und eine ammoniakalische Lösung von Natriumsulfat hinzusetzt. Zur quantitativen Bestimmung aber ist diese Reaktion nicht geeignet, weil die Löslichkeit des Kaliumsulfates immerhin noch zu grofs und von der des Natriumsulfates zu wenig verschieden ist.

Nötig ist es, dafs die Flüssigkeit keine Phosphorsäure enthält, denn die Kalium- und Natriumphosphate geben, wenn man sie mit Ammoniakgas sättigt, einen Niederschlag von basischem ammoniakalischen Phosphat, welches in Ammoniakwasser sehr wenig löslich ist und bei Gegenwart eines Ammoniaksalzes bildet sich Triammoniumphosphat von noch geringerer Löslichkeit. (Bull. Par. **43**. 552—56. Juni.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

J. F. Teixeira-Mendes, *Über die Einwirkung der Bernsteinsäurebakterie auf Rohrzucker.* Unter Bernsteinsäurebakterie versteht Vf. den Mikroben, der sich in verdünnten Lösungen von weinsaurem Ammoniak und nährenden mineralischen Salzen bildet und diese Mischungen in kohlensaures, essigsaures, ameisensaures und namentlich bernsteinsaures Ammonium umwandelt.

Die Bernsteinsäurebakterie reagiert langsam auf Rohrzucker und ergiebt dieselben Produkte, wie mit Weinsteinsäure; aufserdem liefert sie noch Alkohol. Bei den Versuchen wurde eine Nährlösung verwendet, welche pro Liter 0,5 g Zucker, 1 g Fleischextrakt (LIEBIG), 0,5 g Kaliumphosphat, 0,5 g Ammoniumacetat und 0,25 g Magnesiumsulfat enthielt. Dabei bildeten sich auf 100 Tle. des verschwundenen Zuckers 18,70 Tle. Alkohol (Minimum), 21,9 Tle. Essigsäure, 16,80 Tle. Ameisensäure und 24,50 Tle. Bernsteinsäure. Das Bernsteinsäureferment ist in der Zuckerindustrie nicht zu fürchten, da 60° C. hinreichend sind, um dasselbe rasch zu töten. (Bull. de l'Associat. des Chim. **3**. 74; SCHEIBLER's N. Z. **14**. 294—99.)

Em. Bourquelot, *Über die elektive Alkoholgärung.* Dieser von DUBRUNFAUT bei seinen Untersuchungen über die Gärung des Invertzuckers eingeführte Ausdruck läfst annehmen, dafs die Hefe in einem Gemenge mehrerer gärungsfähiger Zuckerarten die Fähigkeit besitzt, unter denselben diejenige auszuwählen, welche ihr am besten pafst, um dann diese zuerst zu zerstören.

Beobachtet man in verschiedenen Intervallen die optischen Eigenschaften einer in Gärung begriffenen Lösung von Invertzucker, so konstatiert man, dafs die Linksdrehung nicht in dem Mafse abnimmt, wie es geschehen müfste, wenn die Glykose und die Lävulose gleichmäfsig gärten. Allein die Untersuchungen von DUBRUNFAUT haben ebenso wenig wie alle folgenden die Frage gelöst, ob beide Zucker successive oder zugleich, und zwar in verschiedenen Verhältnissen, an der Gärung teilnehmen. Auch ist nicht festgestellt worden, ob diese angenommene Wahlfähigkeit der Hefe durch die physikalischen oder chemischen Bedingungen des Versuches beeinflufst wird.

Die Versuche des Vf's. wurden einerseits mit einem Gemenge von Maltose und Lävulose, andererseits mit einem solchen von Glykose und Lävulose (Invertzucker) angestellt. Eine erste Versuchsreihe wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Gemengen ausgeführt, welche gleiche Gewichtsteile der beiden Zuckerarten enthielten (2 g auf 100 ccm). Die Gärung wurde dann durch Zusatz von 0,5 g gewaschener und ausgepreſster Hefe zu 100 ccm Lösung eingeleitet. Es ergab sich, dafs in allen Fällen beide Zuckerarten zugleich, aber in ungleichen Verhältnissen gärten. In dem ersten Gemenge gärt die Lävulose rascher, als die Maltose, in dem zweiten langsamer, als die Glykose, allein dieser Gang der Erscheinung setzt sich nicht bis ans Ende fort, sondern zuerst wird, wie sich aus den successiven Bestimmungen des in den Lösungen noch vorhandenen Zuckers ergab, in der Zeiteinheit bis zu einem gewissen Momente vom Zucker A mehr, und nach diesem Momente weniger zerstört, als von dem Zucker B; die Auswahl der Hefe, wenn man sich dieses Ausdruckes bedienen will, kehrt sich also später um.

Hiermit stimmt nicht die Annahme einer elektiven Alkoholgärung, es scheint vielmehr, dafs die Umkehrung der Erscheinung durch Abänderung der Versuchsbedingungen bewirkt wird.

Solche Abänderungen lassen sich in der That auf zwei Ursachen zurückführen:

1. Auf die Konzentration der Flüssigkeit, welche mit fortschreitender Gärung immer geringer wird, und 2. auf die Zusammensetzung derselben, weil die gärende Lösung allmählich an den nicht gasförmigen Gärungsprodukten, besonders an Alkohol, reicher wird. Hiernach wird der Einfluſs dieser beiden Umstände zu untersuchen sein.

Es wurde zuerst eine Versuchsreihe angestellt, bei welcher das Verhältnis der beiden Zucker stets das gleiche war, aber das Gesamtgewicht derselben im Vergleiche mit dem Volum der Flüssigkeit variierte.

Eine Lösung	A	enthielt in 100 ccm	0,50 g	von jedem Zucker
„	B	„	1	„
„	C	„	2	„
„	D	„	4	„

Hierauf wurde in jedem Falle durch Zusatz von 0,5 g Hefe zu 100 ccm die Gärung eingeleitet. Die Gemenge enthielten Maltose und Lävulose.

Nach elf Stunden waren durch die Gärung konsumiert:

In der Lösung	A	118 mg	Maltose und 151 mg	Lävulose
„	B	190	„ 260	„
„	C	197	„ 389	„
„	D	178	„ 556	„

Die für die Maltose geltenden Zahlen verhalten sich unter einander wie 100 : 161 : 167 : 151, die anderen wie 100 : 172 : 257 : 358.

Man darf also schliefsen, dafs für ein Gemenge von gleichen Teilen Maltose und Lävulose die Zerstörung der letzteren mit der Konzentration mehr zunimmt, als die der Maltose, und dafs umgekehrt, wenn die Konzentration abnimmt, die Zerstörung der Lävulose rascher abnimmt, als die der Maltose.

Diese Resultate lassen voraussehen, dafs in einer Lösung, welche eine hinreichend gröfsere Menge Maltose als Lävulose enthält, letztere in geringerem Verhältnisse zerstört werden mufs, als die Maltose. Dies wurde in der That durch die Resultate einer besonderen Versuchsreihe konstatiert, wobei man ungleiche Gewichte von Maltose und Lävulose anwendete. Die Verdünnung ist also auf die Auswahl bei dieser Art von Gärung jedenfalls von Einfluſs.

Andererseits wirkt aber auch die Gegenwart von Alkohol mit und zwar in ähnlichem Sinne, wie die Verdünnung. Wenn man bei gleicher Temperatur und mit gleichen Mengen Hefe zwei Versuche mit einer Lösung anstellt, die gleiche Mengen Maltose und Lävulose enthält, der einen Lösung aber 4—5 p. c. Alkohol hinzusetzt, so ergiebt sich, dafs für die Lävulose die Auswahl stark verringert ist.

Vereinigt man endlich beide Bedingungen, indem man z. B. eine Lösung gären läfst, welche in 100 Tln. 2 g Maltose, 1 g Lävulose und 4 g Alkohol enthält, so kehrt sich die Auswahl um.

Hält man diese Thatsachen mit denjenigen zusammen, welche der Vf. früher über den Einfluſs der Temperatur (C. r. de la Soc. de Biol. 1885. 21. März und 11. April) veröffentlicht hat, so läfst sich alles in das folgende Gesetz zusammenfassen: Die elektive Gärung wird modifiziert 1. durch die Temperatur, 2. durch die Verdünnung und 3. durch den während der Gärung gebildeten Alkohol. (C. r. **100.** 1404—6. [2.*] Juni.)

In einer späteren Arbeit setzt der Vf. seine Untersuchungen fort und sucht nach den Ursachen der eben beschriebenen Erscheinungen.

Die gelösten Zucker erleiden aufserhalb der Hefezelle keine Zersetzung. Sie durchdringen zuerst die Zellmembran und erleiden wahrscheinlich nur in Berührung mit dem Protoplasma die der Gärung eigentümliche Zersetzung. Hier besteht also folgende Alternative: entweder durchdringen die Zucker die Membran mit verschiedener Geschwindigkeit, so dafs dieser rein physikalische Vorgang (Dialyse) die Ursache der Auswahl wäre; oder man mufs annehmen, dafs die Auswahl später erfolgt, d. h. während des Verlaufes der Gärung selbst.

Die erste dieser Hypothesen wurde geprüft, indem man ein Gemenge von zwei Zuckern, insbesondere Lävulose und Maltose, der Dialyse unterwarf. Zu diesem Zwecke setzte der Vf. Pergamentpapier, welches nach Art eines Filters zusammengefaltet war, in einen Trichter mit sehr langer Glasröhre. Das Papier stand ungefähr 2 cm über den Trichterrand hervor. Es wurde mit der zu dialysierenden Lösung gefüllt und in ein tiefes, mit Wasser gefülltes Glasgefäfs gestellt, so dafs letzteres bis an das Pergamentpapier hinaufreichte. Da die dialysierte Lösung schwerer ist, als Wasser, so sinkt sie auf den Boden des Glasgefäfses und wird fortwährend durch reines Wasser ersetzt. Die Untersuchungen mit diesem Apparate haben folgende Resultate ergeben:

1. Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur (20°) eine Lösung von Maltose und Lävulose, welche 2 p. c. von jedem Zucker enthält, dialysiert, so durchdringt die Lävulose das Papier rascher, als die Maltose.

2. Die Ungleichheit der Zuckermengen, welche durch das Papier gehen, variiert mit der Verdünnung.

Eine Lösung von 2 g Maltose und 1 g Lävulose in 100 Tln. Wasser läfst in der Zeiteinheit mehr Maltose als Lävulose hindurch. Diese beiden Resultate stehen in vollkommener Übereinstimmung mit dem in der vorigen Arbeit Mitgeteilten.

3. Setzt man zu der Lösung der beiden Zucker Alkohol hinzu und ebenso auch zu dem Wasser, so geht die Dialyse langsamer von statten, als ohne Alkohol; auch die Differenz zwischen den Gewichten der beiden Zucker, welche in gleicher Zeit diffundieren, wird nicht wesentlich geändert.

4. Eine höhere Temperatur (40°) beschleunigt die Dialyse einer Maltoselävuloselösung, aber steigert die Ungleichheit nicht.

Alles, was sich hieraus in bezug auf die elektive Gärung schliefsen läfst, beschränkt sich darauf, dafs, wenn es zulässig ist, die Dialyse mitunter als Ursache der Auswahl an-

zunehmen, letztere gewifs in Beziehung zu dem Hauptphänomen, zum Gärungsakte, steht, welcher später nach dem Durchdringen der Zellwand eintritt. Dieser zweite Teil der Erscheinung kann aber nicht gut direkt geprüft werden; es lassen sich schwer Versuche denken, bei welchen die Gärung unabhängig von der Osmose der Zellwände beobachtet werden könnte.

Es bleibt zuletzt noch ein Punkt zu untersuchen übrig, nämlich, ob die Gärung eines einzelnen Zuckers dieselbe ist, als die Gärung von Zuckergemengen; zu diesem Zwecke stellte sich der Vf. zwei Lösungen dar. Die eine enthielt 2 p. c. Lävulose, die andere 2 p. c. Glykose. Beide wurden zugleich mit der gleichen Menge Hefe versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur der Gärung überlassen. Die Analyse wurde bei beiden Versuchen zu derselben Zeit ausgeführt. In der folgenden Tabelle sind die Resultate aufgeführt:

	Gärung der Lävulose		Gärung der Glykose	
Dauer	Ablenkung	Zersetzte Lävulose	Ablenkung	Zersetzte Glykose
9 Stunden	—3,16°	367	+1,26°	658
15 „	—2,46	619	+1,4	1002
22 „	—2,20	834	+0,44	1314
36 „	—1,32	1235	+0,18	1720
58 „	—0,36	1702	+0,7	1907.

Hieraus ergiebt sich klar, dafs die Glykose schneller gärt, als die Lävulose, mögen beide für sich oder miteinander gemischt in der Lösung enthalten sein.

Hieraus leitet der Vf. als allgemeine Schlufsfolgerung ab, dafs der Ausdruck elektive Fermentation definitiv aufgegeben werden mufs. (C. r. **100**. 1466—69. [8.] Juni.)

E. Duclaux, *Über die Lebensfähigkeit der Mikrobenkeime.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **5**. 5—58. Mai; C.-Bl. 1885. 200.)

P. T. Déherain und **L. Maquenne**, *Über die Emission von Kohlensäure und Absorption von Sauerstoff durch die Blätter in der Dunkelheit.* Wenn die Blätter dem Einflusse des Lichtes entzogen werden, so absorbieren sie Sauerstoff und atmen Kohlensäure aus. Bonnier und Mangin haben neuerlich (S. 401) den Einfluſs studiert, welchen die Versuchsbedingungen auf das Verhältnis von Kohlensäure und Sauerstoff ausüben, und Resultate erhalten, von denen einige mit den von Déhérain und Moissan veröffentlichten (Ann. des sciences naturelles; Botanique [5.] **19**. 321) im Widerspruche stehen.

Die Vff. haben eine Methode benutzt, welche gestattet, die Gesamtmenge der durch die Respiration veränderten Gase aufzufangen. Bekanntlich hatte Th. de Saussure, indem er die Atmosphäre der Blätter vernachlässigte, geglaubt, dafs der von den durch Licht bestrahlten Blättern entwickelte Sauerstoff von Stickstoff begleitet sei, und Boussingault hat, um diese Fehlerquelle zu vermeiden, die Blätter längere Zeit ausgekocht.

Der von den Vffn. benutzte Apparat bestand aus einer 20 mm weiten und 70 mm langen Glasröhre; das eine Ende derselben war ausgezogen und mit einem Glashahne versehen, das andere war abgeschliffen und konnte mit einer Glasplatte dicht verschlossen werden. Nachdem 2—3 g Blätter in die Glasröhre gebracht waren, wurde das offene Ende mit der Glasplatte verschlossen und der Apparat mit der Quecksilberluftpumpe verbunden, um sämtliche in der Glasröhre enthaltenen Gase zu evakuieren. Das Volum dieser Gase wurde auf 0,05 ccm genau gemessen. Hierauf öffnete man den Hahn und liefs völlig reine Luft eintreten, deren Volum genau dem extrahierten Gas gleich kam; man konnte sich hiervon genau leicht überzeugen, indem man das Vakuum von neuem herstellte.

Der so eingerichtete Apparat wurde dann in ein Wasserbad von konstanter Temperatur gestellt und blieb bei höherer Temperatur zwei bis drei Stunden, bei niedriger fünf, sechs und mehr Stunden darin stehen. Hiernach wurde von neuem evakuiert, das Gas über Quecksilber aufgefangen und analysiert. Die Kohlensäure wurde durch Kali absorbiert, der Sauerstoff über Wasser durch Pyrogallussäure und Kali oder besser über Quecksilber durch ammoniakalisches Kupferoxyd bestimmt. Nachdem das Volum der Gase auf die Anfangstemperatur reduziert war, fand man stets in der am Ende des Versuches gesammelten Atmosphäre genau soviel Stickstoff, als die Luft im Anfange enthalten mufste.

Durch Vergleichung der Werte des Verhältnisses $\frac{CO_2}{O}$, die nach dieser Methode erhalten wurden, mit denen von Bonnier und Mangin, ergab sich, dafs die von den Vffn. erhaltenen beträchtlich gröfser waren, als letztere. Meistens ergaben sich Werte, die

gröfser waren, als 1, und im allgemeinen zwischen 0,96 (Februar) und 1,20 (April) variierten, während BONNIER und MANGIN in der Regel nur 1 und oft auch weniger als 1 fanden.

Fragt man sich nach den Ursachen dieser Abweichungen, so kommt man zu der Annahme, dafs B. und M. in den Blättern einen Teil der durch die Respiration gebildeten Kohlensäure zurückgelassen haben. Um hierüber ins Reine zu kommen, wurde folgender Kunstgriff angewendet.

Anstatt die in dem Apparate enthaltenen Gase auf einmal zu sammeln, wurde dies in zwei verschiedenen Phasen bewirkt. Bei geschlossenem Gashahne wurde zuerst das Vakuum in der Pumpe hergestellt, dann wurde der Gashahn geöffnet und sogleich wieder geschlossen; hierbei entweicht ein Teil des Gases und läfst sich in einer ersten Eprouvette auffangen. Unmittelbar danach öffnet man den Hahn von neuem und sammelt auf diese Weise den Rest des Gases. Die erste Probe enthält nur Gas von der die Blätter aufsen umgebenden Atmosphäre, während die zweite Probe das in den Blättern vorhandene Gas enthält. Berechnet man für beide Gasproben das Verhältnis $\frac{CO_2}{O}$, so erhält man folgende Resultate (Evonymus japonica):

Bei der Temperatur von 35°	1. Probe	1,12	1,06	1,05	
	2. Probe	1,41	1,42	1,40	
Bei der Temperatur von 0°	1. Probe	0,66	0,69	0,64	0,67
	2. Probe	2,07	1,74	1,86	1,40.

Diese Differenzen, welche besonders für die bei niedriger Temperatur ausgeführten Versuche hervortreten, da hier die Löslichkeit der Kohlensäure im Safte der Blätter eine gröfsere ist, bestätigt die obere Annahme.

Die Vff. gedenken auf die Resultate dieser Versuche später noch einmal zurückzukommen und beschränken sich darauf, zu konstatieren, dafs für die untersuchten Pflanzen (Evonymus japonica) das Verhältnis $\frac{CO_2}{O}$ in der Regel gröfser als 1 war, d. h. die entwickelte Kohlensäure übersteigt den absorbierten Sauerstoff. Hierdurch wird bewiesen, dafs die Respirationserscheinungen der Blätter nicht einzig und allein in der Umwandlung des absorbierten Sauerstoffes in Kohlensäure, sondern auch noch in einer Produktion von Kohlensäure bestehen, welche durch innere Verbrennung erzeugt worden sein mufs, ähnlich wie bei den Gärungen. (C. r. **100.** 1234—36. [11.*] Mai.)

Th. Schlösing bemerkt über denselben Gegenstand folgendes:

Die vorstehende Arbeit veranlafst ihn, an eine Thatsache zu erinnern, welche bei der Untersuchung der Beziehungen der Pflanzen zur Atmosphäre nicht aus den Augen gelassen werden darf; nämlich an die Thatsache, dafs in einer ganzen Pflanze die Menge des Wasserstoffes stets dasjenige Verhältnis überschreitet, welches nötig wäre, um mit dem Sauerstoffe Wasser zu bilden. Dies ergiebt sich bereits aus den zahlreichen Elementaranalysen verschiedener Pflanzen, welche von BOUSSINGAULT u. a. ausgeführt worden sind. Der Vf. erhielt bei einer Untersuchung des Tabaks 5,82 p. c. Wasserstoff und 36,85 p. c. Sauerstoff, entsprechend 4,606 Wasserstoff. Wie ist diese Thatsache zu erklären?

Aus den zahlreichen Untersuchungen BOUSSINGAULT's über die Respiration der Pflanzen ergiebt sich, dafs das anscheinende Resultat der gleichzeitigen Arbeit der Respiration und der Chlorophyllfunktion in einer Zersetzung der Kohlensäure in fixierten Kohlenstoff und entwickelten Sauerstoff besteht; in der That ist bei BOUSSINGAULT's Versuchen das Verhältnis: $\frac{\text{Vol } CO_2 \text{ verschwunden}}{\text{Vol } O \text{ entwickelt}}$ immer sehr nahe gleich 1. Allein dies ist nur eine sehr rohe Erklärung des wirklichen Vorganges. Man nimmt an, dafs das Wasser bei der Reaktion sich beteiligt und sich mit dem Kohlenstoffe zu einem oder mehreren Kohlehydraten verbindet.

Mag nun der entwickelte Sauerstoff seiner ganzen Menge nach aus der Kohlensäure oder teils aus dieser, teils aus dem Wasser stammen, so ist dies für den Moment gleichgültig. Die rohe Gleichung, welche die Fixation des Kohlenstoffes und Wasserstoffes darstellt, ist in beiden Fällen:

$$mCO_2 + nH = C_mO_nH_n + O_{2m},$$

d. h. der Wasserstoff tritt in die Pflanze ein mit seinem Äquivalente Sauerstoff.

Betrachtet man andererseits die Beziehungen der Atmosphäre zu den nicht grünen Teilen der Pflanze während des Tages oder zu allen Teilen während der Dunkelheit, so

steht man den Erscheinungen der Respiration gegenüber: die Pflanze fixiert Sauerstoff aus der Atmosphäre und giebt Kohlensäure an dieselbe ab. Hier kommt das Verhältnis $\frac{CO_2}{O}$ der entwickelten Kohlensäure und des verbrauchten Sauerstoffes in betracht.

Wenn dieses Verhältnis höchstens gleich der Einheit, meistens aber kleiner, als 1 ist, wie dies die Versuche von BONNIER und MANGIN zeigen, so begreift der Vf. nicht, wie in einer ganzen Pflanze der Wasserstoff den Sauerstoff an Äquivalenten übertreffen kann, denn wenn die Respiration und die Chlorophyllfunktion zu gleicher Zeit arbeiten, so wird Wasserstoff mit seinem Äquivalente Sauerstoff fixiert, und wenn die Respiration allein funktioniert, so findet kein Sauerstoffverlust statt, im Gegenteil, würde die Pflanze meistens davon gewinnen.

Die einfachste Erklärung für den Überschuſs des Wasserstoffes über den Sauerstoff innerhalb der Pflanze scheint die zu sein, daſs man annimmt, durch die Wechselwirkungen zwischen den assimilierten Körpern bilde sich irgend eine flüchtige Substanz, welche reicher an Sauerstoff, als an Wasserstoff ist und von der Pflanze eliminiert wird. Ein solcher Körper würde die Kohlensäure sein, wie man am einfachsten annehmen kann. Der Vf. glaubt deshalb, ohne den Resultaten der verschiedenen Beobachter widersprechen zu wollen, annehmen zu müssen, daſs, wenn man mit einer ganzen Pflanze hinreichend lange experimentieren würde, und zwar unter den normalen Bedingungen der Vegetation, sich ein Überschuſs der ausgeatmeten Kohlensäure über den aus der Atmosphäre fixierten Sauerstoff ergeben würde. (C. r. **100**. 1236—38. [11.*] Mai.)

W. O. Atwater, *Über die Aufnahme des atmosphärischen Stickstoffes durch die Pflanzen.* Vf. stellte es sich zur Aufgabe, festzustellen, ob unter normalen Bedingungen wachsende Pflanzen freien oder gebundenen Stickstoff aus der Atmosphäre aufnehmen. Zu diesem Behufe wurden Erbsen in ausgewaschenem und geglühtem Sande mit Nährlösungen kultiviert. Die Differenz des Stickstoffgehaltes, welcher am Ende des Versuches in den Pflanzen und vorher im Samen und den Nährlösungen gefunden wurde, stellt die Menge des aus der Atmosphäre stammenden Stickstoffes vor.

Die Stickstoffdifferenz schwankte und betrug in einem Falle sogar 51 p. c. Vf. ist der Ansicht, daſs der von ihm nachgewiesene Stickstoffgewinn gröſser sei, als daſs er sich durch den aus der Luft aufgenommenen Stickstoff allein erklären lieſse. Von der Aufstellung einer bestimmten Ansicht, in welcher Weise freier Stickstoff von der Pflanze absorbiert werden könne, wird jedoch abgesehen, es wird vielmehr auf die Versuche von BERTHELOT hingewiesen, nach welchen die Elektrizität von der Spannung, in welcher sie sich auf der Oberfläche der Erde in der die Pflanzen umgebenden Luft vorzufinden pflegt, als Ursache der Aufnahme freien Stickstoffes durch das Dextrin und Cellulose angesehen werden könne. (Amer. Chem. Journ. **6**. 365—88.)

A. Gawalowski, *Dungwert des eingedickten Osmosewassers.* Das untersuchte Osmosewasser stammte aus der Mährisch-Krommauer Fabrik, hatte ein spez. Gewicht von 1,40223, entsprechend 42,1° B., und enthielt in 100 Gewtln.:

24,480	p. c.	Wasser			
8,783	„	Kali	in Form von wasserlösl. Salzen		
1,928	„	Natron			
0,678	„	Chlor			
0,636	„	Schwefelsäure			
				0,242	p. c. Kalk
				0,090	„ Magnesia
				0,092	„ Eisenoxyd und Thonerde
			in Salzsäure lösliche Asche	0,067	„ Schwefelsäure
				26,70	„ Zucker
				36,304	„ sonstige organ. Stoffe

Phosphorsäure fehlte gänzlich.

Der Gehalt an Dungwertstoffen beträgt:

Stickstoff, in Form von Salpetersäure, Ammoniak und löslichen Proteïnaten	2,216	p. c.
Kali	8,783	„

(SCHEIBLER's N. Z. **14**. 265. Brünn.)

Walter Sahli, *Über das Vorkommen von Pepsin und Trypsin im normalen menschlichen Harn.* Zum Nachweise des Vorkommens vom Pepsin im Harn bediente sich der Vf. der GRÜTZNER'schen Methode (Breslauer ärztl. Ztschr. 1882. Nr. 17). In den zu untersuchenden Harn, welcher möglichst frisch sein muſs, wurden gleich groſse Quantitäten Fibrin während einer bis zwei Stunden eingelegt, hiernach der Harn abgegossen, das Fibrin mit destilliertem Wasser sorgfältig abgespült und dann mit gleichen Quantitäten

Salzsäure übergossen, Die Reagensgläser, in welchen die Verdauungsversuche vorgenommen wurden, stellte man in ein Wasserbad von 38—40°.

Der Verlauf der Verdauung des Fibrins wurde zuerst durch die kolorimetrische Methode nach GRÜTZNER beobachtet, indem der aus dem Harn genommene und ausgewaschene Faserstoff mit etwas Karminfibrin versetzt wurde. Vf. ging aber bald aus folgenden Gründen hiervon ab.

Einmal wurden auch ohne gefärbtes Fibrin bei einiger Übung die Unterschiede und Fortschritte der Verdauung sehr deutlich gesehen; dann begann auch die Lösung des Karminfibrins erst, nachdem der ungefärbte, mit Ferment gesättigte Faserstoff ganz oder zum gröfsten Teil verdaut war, und zog so die Versuchsdauer sehr in die Länge. Vor allem aber waren die Resultate nicht mehr so zuverlässig, da bei Anwendung von gröfseren Fibrinmengen die Verdauung der letzten Partien, in diesem Falle also des Karminfibrins, durch die Anwesenheit der eben gebildeten Peptone wesentlich alteriert wird. In der Folge wurde also der Grad der Verdauung ohne gefärbtes Fibrin an der mehr oder minder stark opalisierenden Trübung der Flüssigkeit und am Verschwinden des Faserstoffes bemessen. Das zu den Verdauungsversuchen verwandte Fibrin stammte aus Rindsblut und wurde in reinem Glycerin aufbewahrt. Die gebrauchte Salzsäure war 0,1 prozentig. Durch eine Reihe von Versuchen wurde gefunden, dafs sich das in pepsinhaltige Flüssigkeit eingelegte Fibrin proportional dem Pepsingehalte der Lösung mit Ferment beschlägt, dafs also der Faserstoff, welcher in einer stark fermenthaltigen Flüssigkeit gelegen hat, mehr Pepsin in sich ansammelt, als solcher, der in eine schwache Lösung gebracht wurde, natürlich immer angenommen, dafs das Einlegen gleich lange Zeiten dauert. Um einen etwaigen Einwurf, es sei bei den Verdauungsversuchen nur die Säure gewesen, welche das Fibrin auflöste, und nicht das Pepsin, wurden von jenem Harn zwei Portionen genommen und davon die eine gekocht. In letzterer mufste das vorhandene Pepsin zerstört worden sein.

Die Untersuchungen ergaben, dafs der normale menschliche Harn beständig Pepsin in nicht unbeträchtlicher Menge enthält. Sein Gehalt an diesem Fermente ist nicht konstant, sondern unterliegt sehr bedeutenden Schwankungen, die von den Verdauungsstunden abhängen. Deshalb weisen diese Schwankungen eine gewisse Gesetzmäfsigkeit auf, so dafs bei in sechsstündigen Intervallen eingenommenen Mahlzeiten jeder Nahrungsaufnahme während ca. zwei Stunden eine verminderte, und nach dieser Zeit während etwa vier Stunden eine vermehrte Pepsinausscheidung durch den Harn folgt. Den gröfsten Pepsingehalt weist immer der Morgenharn vor dem Frühstücke auf, das Minimum fällt stets in die Stunden nach dem Mittagessen. Die Schwankungen des Pepsingehaltes im Harn gehen parallel denjenigen des Fundussekretes und hängen also wahrscheinlich von den nämlichen, uns noch unbekannten Bedingungen ab. Mit einiger Wahrscheinlichkeit kann man annehmen, dafs nicht die pepsinogene Substanz in den Hauptzellen die unmittelbare Quelle für das Harnpepsin abgiebt, sondern dafs dasselbe als fertiges Ferment aus dem Magen und Darm resorbiert wird.

Beim Nachweise, resp. der ungefähren quantitativen Bestimmung des Trypsingehaltes des Harns stützte man sich auf den auch für das Trypsin gültigen Satz, dafs die Verdauungsgeschwindigkeit in mittleren Konzentrationsgraden annähernd proportional ist dem Fermentgehalte und auf die von HEIDENHAIN (HERMANN'S Handb. d. Physiol. **5.** 187) aufgestellten Regeln. Bei allen Versuchen über den Trypsingehalt des Harns wurde eine einprozentige Sodalösung verwendet. Die durch die Untersuchungen gewonnenen Thatsachen lassen sich in folgenden Sätzen aussprechen:

Der normale menschliche Harn enthält immer Trypsin in deutlich nachweisbaren Mengen. Der Trypsingehalt des Harns ist ein sehr schwankender. Ganz regelmäfsig findet eine verminderte Trypsinausscheidung durch den Harn unmittelbar nach dem Mittagessen und in der Mehrzahl der untersuchten Fälle auch nach dem Frühstück statt. Wovon diese Schwankungen abhängen, ist nicht sicher erwiesen, doch sprechen viele Gründe dafür, dafs zwischen der Ausscheidung des Trypsins im Urin und den verschiedenen Verdauungsperioden ein nahes kausales Verhältnis besteht; welcher Art dieses Verhältnis sei, ist nicht bekannt. (PFLÜGER'S Archiv **36.** 209—29.)

F. Hoppe-Seyler, *Über Trennung des Caseïns vom Albumin in der menschlichen Milch.* Nachtrag. Bemerkungen auf die Erwiderung von F. BIEDERT, vgl. **35.** 403. (Ztschr. physiol. Chem. **9.** 533.)

H. Thierfelder und **J. v. Mering,** *Das Verhalten tertiärer Alkohole im Organismus.* Bei der Einführung von einigen tertiären Alkoholen (tertiärer Butylalkohol, Amylalkohol und Pinakon) in den Organismus zeigten sich Stoffwechselprodukte, welche gepaarte Glykuronsäuren waren, in gleicher Weise, wie dies vom Vf. und von anderer Seite bereits für eine grofse Anzahl anderer organischer Stoffe nachgewiesen worden war. Die

im Harn dahei beobachteten linksdrehenden Substanzen hatten die folgende Zusammensetzung und Eigenschaften:

Das aus dem Trimethylcarbinolharn dargestellte Kalisalz besafs die Formel $C_{10}H_{17}KO_7$, das aus dem Dimethyläthylcarbinolharn gewonnene Kalisalz die Formel $C_{11}H_{19}KO_7$, und waren mithin *Trimethylcarbinol*, resp. *dimethyläthylcarbinolglykuronsaures Kali*. Die Kalisalze reduzieren erst nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure alkalische Kupferlösung und zeigen linksseitige Circumpolarisation. Aus dem Pinakonharn wurde die linksdrehende Substanz nicht zu isolieren versucht; doch läfst das Verhalten des Harns wohl keinen Zweifel darüber, dafs es sich auch hier um eine gepaarte Glykuronsäure handelt. In bezug auf ihre Fähigkeit, ohne vorher mit Säure gekocht zu sein, beim Erhitzen alkalische Kupferlösung zu reduzieren, schliefst sie sich der Urochloralsäure und Uronitrotoluolsäure an.

Zur Darstellung der Spaltungsprodukte der Trimethylcarbinol-, resp. Dimethyläthylcarbinolglykuronsäure wurden 12 g Kalisalz mit fünfprozentiger Schwefelsäure erhitzt und destilliert. In dem Rückstande fand sich Glykuronsäure, welche als basisch glykuronsaurer Baryt erhalten. wurde. Im Destillate konnte Trimethylcarbinol, resp. Dimethyläthylcarbinol nachgewiesen werden.

Es darf wohl gefolgert werden, dafs die Fähigkeit, sich im Organismus mit Glykuronsäure zu verbinden, eine allen tertiären Alkoholen gemeinsame ist. Verschiedene primäre und sekundäre ein- und zweiwertige Alkohole, die am Tierkörper geprüft wurden, waren nicht im stande, die Paarung mit Glykuronsäure einzugehen.

Weder nach dem tertiären Butyl- noch Amylalkohol fand eine Vermehrung der gepaarten Schwefelsäure im Harn statt. (Ztschr. physiol. Chem. **9**. 510—17. 7. April. 20. Mai. Physiol. chem. Institut Strafsburg.)

v. Klenze, *Versuche über die Verdaulichkeit verschiedener Käsesorten*. Zu den Verdauungsversuchen wurde eine künstliche Verdauungsflüssigkeit gewählt, welche nach den Angaben von FASSBENDER-STUTZER (**80**. 251; **81**. 12. 776; **82**. 236. 519) bereitet war. 1 g von den Käsen wurde mit 50 ccm des sauren Magensaftes eines frischen Schweinemagens bei 36—38° C. zwei bis drei Stunden zusammengelassen und hierauf 2 ccm fünfprozentige Salzsäure zugesetzt, um die Säure zu ersetzen, welche durch die Bildung von Acidalbuminaten gebunden wird. Nachdem sich die Käse als aufgelöst zeigten, wurde die zur Auflösung nötige Zeit notiert, und man brachte den Inhalt auf ein gewogenes Filter. Letzteres wurde dann getrocknet, entfettet, endlich bei 100° getrocknet und gewogen. Aus diesem fettfreien Rückstande, von dem die Asche noch abgezogen wurde, konnte man ersehen, wieviel von dem ursprünglich in der Probe gewesenen aschefreien Caseïn, das durch die Analyse des Käses bestimmt worden war, nicht durch den Magensaft aufgelöst verdaut worden war.

Die Analyse der Versuchskäse ergab folgende Resultate:

	Wasser	Fett	Asche	Käsestoff
Neufschatel	51,72	23,99	3,56	20,73
Brie	55,69	21,42	5,60	17,29
Hohenburger Rahmkäse	38,67	29,13	5,30	26,90
Romadour	43,21	10,56	6,10	40,13
Rottenbucher Klosterkäse	45,92	27,17	4,90	22,01
Böbinger Schlofskäse	48,34	16,97	5,10	29,59
Gorgonzola	26,81	35,29	4,10	33,80
Roquefort	38,94	34,14	5,00	21,92
Emmenthaler, echt	35,18	27,99	4,60	32,23
Allgäuer Emmenthaler	37,46	25,41	4,80	32,33
Mazerer Schweizerkäse, älterer	50,41	3,99	3,70	41,90
Cheddar	35,22	27,91	3,40	33,47
Edamer	41,88	24,05	4,60	29,47
Mainzer Handkäse	53,74	5,55	3,38	37,33
Vorarlberger Sauerkäse, aufsen	56,61	4,48	2,49	36,42
desgl. innen	50,58	4,56	2,49	42,37
Schabziger	38,17	12,27	3,83	45,73
Ziger	31,00	3,48	0,90	64,62

In der folgenden Tabelle ist angegeben, wie der Fortgang der Verdauung sich bei den einzelnen Sorten gestaltete:

4 verdaut	8 verdaut	9 verdaut	10 verdaut	10 beinahe verdaut	10 mittel verdaut	10 wenig verdaut
Cheddar Roquefort	Echter Emmenthaler Gorgonzola Neufschat.	Romadour	Gorgonzola Neufschatel	Rottenbuch. Brie Mainzer Vorarlberg. Sauerkäse, aufsen	Schabziger Hohenburg. Böbinger	Magerer Schweizerkäse unreif Vorarlberger Sauerkäse, innen Magerer Schweizerkäse verlabt

Ein Unterschied in der Raschheit der Auflösung der Hart- oder Weichkäse besteht nicht; wohl aber sind alle rasch aufgelösten Sorten *Fettkäse*. Die Vollständigkeit der Verdauung der Käse hängt aber in erster Linie von dem Reifezustande ab; die Qualität hat gleichfalls einigen entsprechenden Einfluſs. (Milchztg. **14**. 369—73.)

J. Regnauld und **Villejean**, *Untersuchungen über die Inhalation des Methans und dessen Derivate.* (Vergl. auch S. 406.) Das Methan, mit Luft oder Sauerstoff in angemessenen Mengen gemischt, entbehrt jeder anästhetischen Wirkung. Die vollständige Wirkungslosigkeit dieses Gases bleibt auch dann bestehen, wenn die Inhalation unter einem solchen Drucke erfolgt, daſs die Spannung des Methans in dem Gemenge gleich dem atmosphärischen Drucke oder höher wird. Es besteht also keine Analogie zwischen der physiologischen Wirkung des Methans und der des Stickoxyduls, welche von einigen Physiologen angenommen wird.

Durch Substitution von 1, 2, 3, 4 Atomen Chlor für Wasserstoff in der Gruppe CH_4 entstehen Produkte mit anästhetischen Eigenschaften, eine bekannte Thatsache, welche durch Versuche mit reinen Produkten bestätigt worden ist. Im Widerspruche mit der allgemeinen Annahme nehmen die anästhetischen Eigenschaften nicht progressiv mit dem Grade der Substitution zu.

Die Chlorderivate des Methans zeigen eine merkliche Diskontinuität und bilden zwei physiologisch verschiedene Typen: Chloroformtypus CH_3Cl (Monochlormethan), und $CHCl_3$ (Chloroform), und Kohlenstoffsuperchloridtypus CH_2Cl_2 (Dichlormethan), und CCl_4 (Kohlenstofftetrachlorid.)

Das Monochlormethan (Methylchlorid) wirkt auf das Nervensystem wie verdünntes Chloroform. Das Kohlenstoffdichlorid (Methylenchlorid) übt auf das Herz eine ähnliche aber geringere Wirkung aus, wie das Kohlenstofftetrachlorid.

Der erste Typus, welcher den unpaaren Substitutionen von 1 u. 3 Atomen Chlor entspricht, ist verhältnismäſsig inoffensiv (Methylchlorid und Chloroform), der zweite Typus, der den paaren Substitutionen von zwei und vier Atomen Chlor entspricht, umfaſst zwei sehr gefährliche Mittel (Methylenchlorid und Kohlenstofftetrachlorid.) (Journ. Pharm. Chim. [5.] **11**. 593—99.)

B. Danilewsky, *Über die Kraftvorräte der Nahrungsstoffe.* Die Arbeit ist eine Fortsetzung der schon früher (**81**. 564) veröffentlichten Untersuchungen des Vfs. (PFLÜG. Arch. **36**. 230—52. Charkow.)

Ferd. Aug. Falck, *Über den Einfluſs des Alters auf die Wirkung des Strychnins.* Zweiter Teil. (Vgl. **84**. 747.) (PFLÜG. Arch. **36**. 285—308.)

A. Wagner, *Die Zersetzung des Holzes durch den Hausschwamm.* (Rep. anal. Chem. **5**. 193—99. 15. Juni. München.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Ernst Wilkinson, *Über das Vorkommen von gediegenem Quecksilber im Alluvium in Louisiana.* (Amer. Journ. of Science [3.] **29**. 280—81.)

Edgar F. Smith, *Mineralogische Notizen.* 1. *Pectolit.* Dieses Mineral, welches in der Provinz Lehigh, Pa., vorkommt, besitzt das spez. Gewicht 2,6 und besteht aus: 55,17 SO_2, 0,80 Fe_2O_3, 30,00 CaO, 0,37 K_2O, 9,02 Na_2O, 4,63 p. c. Wasser.

2. *Titanit*, in derselben Provinz vorkommend und vom spez. Gew. 3,45, enthielt 34,87 SiO_2, 43,41 TiO_2 und 21,75 p. c. CaO.

3. *Glauconit, Apophyllit, Heulandit* (analysiert von E. B. KNERR und J. SCHÖNFELD). Der Glauconit, von den Fällen des „French Creek" in der Provinz Chester, Pa., besitzt das spez. Gewicht 2,2 und die folgende Zusammensetzung:

8,43 Wasser, 52,86 SiO_2, 7,08 Al_2O_3, 7,20 Fe_2O_3, 19,48 FeO, 2,90 MgO, Spur CaO, 2,23 p. c. K_2O, Spur Na_2O.

Der *Apophyllit*, von dem gleichen Fundorte, besafs das spez. Gewicht 2,30 und die folgende Zusammensetzung: 16,80 Wasser, 51,88 SiO_2, 25,31 CaO, 6,30 K_2O, Spur Fl. — Der *Heulandit* stammte von Adamstown, Provinz Lancaster, Pa., hatte ein spez. Gewicht von 2,2 und ergab bei der Analyse: 16,61 Wasser, 57,68 SiO_2, 17,05 Al_2O_3, 6,78 CaO, 0,69 MgO, 1,13 p. c. K_2O, Spur Na_2O.

4. *Menaccanit* (analysiert von E. B. Knerr und D. B. Brunner), bei Adamstown, Provinz Lancaster aufgefunden, hatte das spez. Gewicht 4,6 und enthielt: 0,5—0,9 SiO_2, 12,8—13,3 TiO_2, 53,36 Fe_2O_3 und 32,38 p. c. FeO.

5. *Stilbit* (von F. P. Davidson untersucht), fand sich bei Rautenbusch, Provinz Berks, Pa., und bestand aus: 18,46 Wasser, 58,01 SiO_2, 13,75 Al_2O_3, 7,76 CaO, 1,38 MgO, 0,42 p. c. K_2O, Spur Na_2O.

6. Ein *Stilbit*, aus der Fegley's Grube in der Provinz Berks, vom spez. Gewichte 2,2, enthielt nach der Analyse von W. S. Hoskinson und D. B. Brunner: 18,97 Wasser, 57,54 SiO_2, 12,67 Al_2O_3, 7,85 CaO, 1,72 MgO, 1,09 p. c. K_2O, Spur Na_2O. (Amer. Chem. Journ. **6**. 411—14. 27. Dez. 1884. Wittenberg College, O.)

Alexander Gorgeu, *Über die künstliche Darstellung natürlicher Mineralien mit Hilfe der Metallchloride.* Zusammenfassende Darstellung der in früheren Jahren von dem Vf. publizierten Einzelabhandlungen über denselben Gegenstand. Hausmannit, Manganoxydchlorid, Rhodonit und Tephroït, gechlortes Mangansilikat, Spessartin oder Mangangranat, Eisenoxychlorid, Fayalit, Pseudomorphose der Kieselsäure, Eisendisilikat, gechlortes Eisensilikat, Knebelit, Eisenspinell, Calciumoxychlorid, einfache und gechlorte Calciumsilikate, Wollastonit, Granat, Pyroxen, Schwerspat, Celestin und Anhydrit. (Ann. Chim. Phys. [6] **4**. 515—61; C.-Bl. 1883. 568 und 699; 1884. 147. 167. 420. 494. 696.)

Stan. Meunier, *Zufällige Synthese von Anorthit.* Bei der Reinigung eines Gasofens fand man eine steinige geschmolzene Masse, welche aus den Bausteinen des Ofens, nachdem derselbe fünzehn bis achtzehn Monate im Brand gehalten worden, entstanden war. Die Struktur dieser Masse war krystallinisch und wurde von dem Vf. näher untersucht; ihr spezifisches Gewicht betrug 2,7. Hier und da fanden sich Körner von metallischem Eisen, wahrscheinlich von den Werkzeugen herstammend. Unter der Lupe erkannte man lange hyaline Nadeln, welche sich von einem dunkeln Grunde abhoben. Eine mikroskopische Untersuchung zeigte, dafs diese Nadeln stark auf das polarisierte Licht einwirkten und überhaupt die optischen Eigenschaften des Anorthits besafsen. Man bemerkte darin flüssige und feste Einschlüsse, unter den letzteren schwarze, undurchsichtige Körner, wie Eisenoxydul oder Graphit und hyaline Kugeln, die in der Richtung sichtbar wurden, in der sie das polarisierte Licht verlöschten. In der dunkeln Masse, welche die Anorthitkrystalle einhüllte, fand man reichliche Mykrolyten desselben Feldspats und mehr oder weniger dunkle Körper, welche sich zwischen den Nicols brillant färbten, und die man wohl als Pyroxen ansprechen darf. (C. r. **100**. 1350—52 [25.*] Mai.)

Dieulafait, *Neue Beiträge zur Frage über den Ursprung der Borsäure.* (C. r. **100**. 1240—43. [11.*] Mai.)

A. v. Groddeck, *Bemerkungen zur Klassifikation der Erzlagerstätten.* (B.- u. H.-Ztg. **44**. 217—20 u. folgde.)

8. Technische Chemie.

E. Tscheuschner, *Über die Berechnung der Glassätze.* (Pol. Journ. **256**. 75—84.)

G. und **D. Nellensteyn** und **A. van Hennekeler**, *Saftreinigung mit Elektrizität.* (La Sucrerie Belge **13**. 349; Scheibler's N. Z. **14**. 284—85.)

C. Scheibler, *Über die Abscheidung von Raffinose aus den Rübenzuckermelassen.* Vf. ist es gelungen, ein Verfahren zu finden, um die Raffinose jederzeit und in gröfseren Mengen aus den Melassen abzuscheiden. Schon bei den ersten Arbeiten des Vf.s, sowohl im Kleinen, als im Grofsen, nach seinem Nr. 22 000 patentierten Verfahren der Gewinnung von Monostrontianzucker konnte die interessante Thatsache konstatiert werden, dafs die nach demselben aus Melassen gewonnenen Zucker niemals den langgestreckten säulenförmigen Krystallhabitus zeigen, der sie nach dem älteren Strontianverfahren (Patent 15 385) oder nach anderen Melasseentzuckerungsverfahren so unvorteilhaft auszeichnet und sie als Handelsware so unbeliebt macht, sondern völlig normal krystallisiere. Diese Wahrnehmung führte auf ein Verfahren der Gewinnung der Raffinose aus den Melassen, welches auf dem folgenden Verhalten derselben beruht:

1. Wenn man Melasselösungen, welche Raffinose enthalten, mit einem Überschufs von Strontiumhydroxyd nach dem Verfahren des Patents Nr. 15 385 kocht, so wird die Raffinose mit dem sich bildenden Niederschlage von Distrontiumsaccharat ebenfalls aus-

gefällt. Sie liefert mit anderen Worten mit Strontiumhydroxyd in der Siedehitze ebenfalls eine mehr oder weniger schwerlösliche, sich abscheidende Verbindung von Strontiumraffinose, deren Zusammensetzung bisher noch nicht festgestellt wurde. 2. Wenn man dagegen in einer Raffinose enthaltenden Melasselösung Monostrontiumsaccharat in der Kälte erzeugt (Patent Nr. 22 000), so enthält die sich bildende Ausscheidung von Monostrontiumzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}Sr + 5H_2O$) keine Raffinose, diese bleibt vielmehr in der davon getrennten Nichtzuckerlauge zurück. 3. Die Raffinose ist in starkem Alkohol weit schwerer löslich, als der Rohrzucker.

Der Weg, den man hiernach einzuschlagen hat, um Raffinose aus Melassen zu isolieren, ergiebt sich hieraus von selbst. An einem praktischen Beispiele wird die Methode alsdann noch näher erläutert. (Vortrag, gehalten in der Sitzung der deutschen Chem. Ges. zu Berlin am 27. April 1885. SCHEIBLER's N. Z. **14.** 258—61. Ber. Chem. Ges. **18.** 1409—13.)

Oechsner de Koninck, *Über die von den Chinolinbasen derivierenden Farbstoffe.* (Recueil des Trav. Chim. des Pays. Bas. **4.** 58—60.)

Otto N. Witt, *Über die aus den Gerbstoffen und ihren Derivaten darstellbaren künstlichen Farbstoffe.* (Chem. Ind. **8.** 100—5,)

Scheurer-Kestner, *Über die Zusammensetzung und Verbrennungswärme der Steinkohlen von der Ruhr.* (C. r. **100.** 1298—1301. [18.*] Mai.)

G. Haupt, *Die Petroleumgewinnung in Westgalizien und die Erfolge der dort arbeitenden Amerikaner.* (B.- u. H.-Ztg. **44.** 178—79. 187—90 und 199—205.)

S. Lamansky, *Untersuchungen über Schmieröle.* (Pol. Journ. **256.** 176—89. Ende April. Petersburg.)

P. Carles, *Ein neuer Fall der Verfälschung konservierter Nahrungsmittel.* Die Untersuchung einer Probe konservierter Tomaten und die Vergleichung derselben mit einer unzweifelhaft echten Ware ergab das Resultat, dafs eine starke Verfälschung, wahrscheinlich mit Mohrrüben und Kürbis, vorlag, und dafs die rote Farbe durch eine Anilinfarbe erzeugt war. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **11.** 547—48.)

Kleine Mitteilungen.

Elektrolytische Behandlung der Kupferbleisteine zu Stolberg bei Aachen nach dem Processe von E. MARCHESE. Der bei Genua zur elektrolytischen Gewinnung des Kupfers aus Kupfersteinen ausgeführte Prozefs ist seit Februar d. J. in Stolberg für blei- und silberhaltige Steine eingeführt, nachdem mit solchen Steinen Versuche angestellt worden. Die Stolberger Anlage ist auf eine Produktion von $^1/_2$ t Kupfer täglich berechnet, was entspricht 12 t Stein mit 7—8 p. c. oder 3 t Konzentrationsstein mit 15—20 p. c. Kupfer. Blei und Silber wurden vollständig abgeschieden und blieben im Rückstande, während reines Kupfer mit 99,83—99,95 p. c. Cu erfolgte. Bei den Versuchen operierte man vorzugsweise mit Steinen mit 15—16 Cu, 14 Pb, 41 bis 42 Fe, 25 S und 0,050 Ag, aus welchen man Platten von 0,60 Länge auf 0,62—0,64 Höhe gofs, deren 42 als Anoden dienten. Die reichen Steine zur Unterhaltung der zirkulierenden Lösung enthielten an 60 p. c. Cu. Die Dynamomaschine von SIEMENS und HALSKE machte durchschnittlich 1118 Touren pro Minute und gab bei einem äufseren Widerstande von 0,037 Ohms einen Strom von 150 Ampères mit einer Potentialdifferenz bis zu den Grenzen von 5,55 Volts. Kupferne Konduktoren von 1 ccm Durchmesser, Kathoden aus Kupferplatten von etwa $^1/_2$ mm Dicke bei 0,60 . 0,60 m. Es waren sechs mit Blei ausgeschlagene Bassins vorhanden von 1 m Länge, 0,80 m Höhe und 0,68 m Weite, in einer Reihe aufgestellt, in jedem Bassin sieben Steinanoden und acht Kupferkathoden. Die aus gerösteten ausgelaugten Reichsteinen erhaltene Flüssigkeit füllte die Bassins bis zu 1 ccm unter dem oberen Rande der Anoden. Bis zu diesem Stande angekommen, flofs sie durch ein Bleirohr in eine gemeinschaftliche Rinne, welche in einen Bottich mit dem gerösteten Stein führte. Dann passierte sie eine Klärvorrichtung, worauf sie durch eine Pumpe in die Bassins gehoben wurde. Die Pumpe schaffte stündlich 800 bis 1000 l Flüssigkeit in die sechs Bassins. Die Lösung hielt 3—4 p. c. Cu und sättigte sich während zwei Monaten vollständig mit Eisenvitriol. Die elektrische Messung geschah durch ein Torsionsgalvanometer von SIEMENS und HALSKE. In 24 Stunden schieden sich in sechs Bassins durchschnittlich 13,322 kg Kupfer ab, oder 450 g auf 1 qm der Kathode. Die mittlere Stärke der elektromotorischen Kraft in jedem Bassin betrug 0,425 Volts; ganzer äufserer Widerstand 0,032 Ohms, Gehalt der zirkulierenden Flüssigkeit zuletzt an Kupfer 1—2 p. c., Kupferabsatz

in einem Bassin in 24 Stunden 2,261 kg, theoretischer Absatz, entsprechend einem Strome von 89 Ampères = 2,5 kg, so dafs das effektive Ausbringen des Stromes 85—90 p. c. betrug bei einem Gehalte der Lösung von 1 p. c. Cu. Verbrauch von weniger als einer Pferdekraft. In der definitiven Anstalt zu Stolberg wird man auf 1 t Kupfer in 24 Stunden 40—50 Pferdekräfte gebrauchen. Eine natürliche bewegende Kraft ist ohne Zweifel ein grofser Vorteil für diesen Prozefs, aber bei niedrigem Kostenpreis wird derselbe auch mit Dampfkraft noch rentieren. Die nach dem günstigen Ausfall der Versuche in Stolberg erbaute definitive elektrolytische Hütte ist auf täglich 500—600 kg Kupfer aus Kupferbleisteinen berechnet, mit 58 Bassins, in deren jedem an 25 qm Anoden bei gleicher Gröfse der Kathoden zur Wirkung kommen werden. Die ganze Anlage ist fast quadratisch von 18 m Seite = 324 qm; in jedem Bassin 20 Anoden à 125 kg = 2,5 t Stein mit 7—8 p. c. Cu, für 58 Bassins 145 t mit 14 500 Fr. Wert. Bei einer Produktion von 580 kg Kupfer täglich in 58 Bassins wird, wenn man die gewöhnliche Dicke der elektrolytischen Platten erstrebt, die Kathode ungefähr drei Monate bleiben, um dann in den Handel zu gehen. Der Kupfergehalt der Lösung ist fast gleichgültig. Der geröstete Stein giebt sein Kupfer in wenig Tagen ab, und die durch die Bassins gehende Lösung wird schnell durch den Angriff des Eisens elektrolysiert.

Der unbewegliche Stock wird für eine Produktion von 210 t Kupfer jährlich 32 000 + 8000 = 40 000 Fr. betragen. Sollten auch die Kosten bei den gewöhnlichen Prozessen dieselben sein, so ist doch der weit gröfsere Wert des chemisch reinen elektrolytischen Kupfers in Rechnung zu ziehen im Vergleich zum gewöhnlichen Kupfer. Ersteres ist 125—140 Fr. für 1000 kg teurer, als das beste englische Kupfer, was auf 210 t Jahresproduktion an 30 000 Fr. Vorteil gewährt. (Traitement électrolytique des mattes cuivreures au Stolberg; B.-H.-Z. **44**. 224—25.)

Neues konstantes Element mit übermangansaurem Kali von hoher Spannung und unerreichter Stromstärke, von E. VOHWINKEL. Es lag für den Vf. nahe, sein neues Chromsäureelement (S. 396) der Verwendung für die übermangansauren Alkalien anzupassen.

Zu diesem Behufe erhielt der Einsatz des Elementes eine grofse Anzahl nur 1 mm weiter Löcher, um sowohl das Herabfallen der kleinen Krystalle des Kalisalzes zu verhindern, als auch um deren Auflösung zu fördern. Dann mufste die Belegung der sehr gut zu amalgamierenden Zinkelektrode mit dem hydratierten Braunsteine verhindert werden, wozu sich verdünnte Schwefelsäure von etwa 25° B. als geeignet erwies. Der Niederschlag von Braunstein auf der negativen (Platin-Blei-) Elektrode war freilich nicht ganz zu vermeiden, zeigte sich aber als nicht besonders nachteilig.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche mögen darthun, dafs dieses Übermangansäureelement als eine wertvolle Vermehrung der elektrischen Rheomotore zu betrachten ist. Die genaue Prüfung der Verwendbarkeit für elektrische Beleuchtung u. dgl., die Kosten derselben, wie sie für das Chromsäureelement bereits gegeben wurden, mufs einem späteren Zeitpunkte vorbehalten bleiben. Zu bemerken ist noch, dafs die übermangansauren Alkalien keine Chlorverbindungen enthalten dürfen, da sich sonst Chlor in lästiger Weise entwickelt.

1. Versuch: Nachdem der Bleicylinder des benutzten kleinen Elementes (26 auf 14 cm) mit Schwefelsäure von 25° B., der Einsatz mit 300 g krystallisiertem, übermangansaurem Kali gefüllt war, wurde letzterer, wie üblich, herabgelassen, und eine amalgamierte Zinkplatte, mit Weglassung der Thonzelle, eingehängt. Das Element besteht in dieser Anordnung nur aus den beiden Elektroden, welche mit der verdünnten Schwefelsäure in Berührung sind, und dem Einsatze mit dem Salze. Die Spannung (mit dem SIEMENS'schen Torsionsgalvanometer gemessen) ergab 2,3 Volt, die Stromstärke lieferte bei beständiger Verbindung des Elementes mit der WEBER'schen Tangentenbussole folgende Ergebnisse:

Nach Stunden:

	$^1/_4$	$^1/_2$	1	2	3	$3^1/_2$	4	$4^1/_2$	5	$5^1/_2$	6	$6^1/_2$	7	$7^1/_2$	8
Grad	72	74	74	73	73	72	72,5	73	74	74,5	74	73,5	72,5	72	71,

um von diesem Zeitpunkte ab in weiteren drei Stunden (also im ganzen in elf Stunden) auf 61,5° zu fallen. Da der magnetische Reduktionsfaktor der angewendeten Bussole 5,12 war, so gaben z. B. 73° die Stromstärke von $16^3/_4$ in Ampère. Eine derart gleichmäfsige Stromentwicklung war unseres Wissens noch bei keinem kräftigen Elemente zu verzeichnen.

Vergleichsweise seien hier die Stromstärken eines GROVE'schen und DANIELL'schen Elementes, jedes dieser Elemente mit etwa 160 qcm negativer Elektrodenfläche, für mehrere Stunden Dauer, angeführt. Das GROVE'sche Element erhielt 780 g 40 gradige Salpetersäure, der Elektrodenabstand war in beiden Elementen 35 mm, d. i. nur halb soviel, wie bei dem untersuchten Übermangansäureelemente.

GROVE nach Stunden:

	$^1/_2$	1	2	$2^1/_2$	3	$3^1/_2$	4	$4^1/_2$	5	$5^1/_2$
Grad	83,5	84	79	76	73,5	71	73,5	81	76	71
Tangenten	8,78	9,51	5,14	4,01	3,37	2,9	3,37	6,31	4,01	2,9
DANIELL Grad	37,5	39	41	43	43	43,5.				

Das Platinelement, bei welchem nach $3^1/_2$ Stunden die verdünnte Schwefelsäure des Zinks erneuert wurde, zeigte demnach während des $5^1/_2$ Stunden dauernden kurzen Schlusses die bedeutenden Schwankungen von 9,51 zu 2,9 wirklicher Stromstärke, während die Stromänderungen des Übermangansäureelementes durch acht Stunden innerhalb der Werte 3,6 und 2,9 lagen.

2. Versuch: Das Element wurde wie vorher beschickt, dagegen statt der Zinkplatte von 65 mm Breite ein gut amalgamierter Zinkcylinder von letzterem Durchmesser, demnach dreimal so grofser Oberfläche, eingehängt. Sobald nach dem Herunterstellen des Einsatzes die rosenrote Lösung des Mangansalzes sichtbar wurde, zeigten die Meſsinstrumente die hohe Spannung von 2,3 Volt und die bedeutende Stromstärke von 35 Ampère an. Wenn dafür gesorgt wurde, daſs der Bleibehälter genügend Krystalle enthielt, so konnte diese Stärke des Stromes ziemlich lange erhalten werden.

Ein konstanter Strom von solcher Stärke ist bisher bei keinem galvanischen Elemente erreicht worden. Die Dauer desselben erscheint bei der geringen Löslichkeit des Kalisalzes durch die Anwendung des Natronsalzes gesicherter. Die Stromstärke von 35 Ampère verlangt zum Messen Kupferdrähte von mindestens 3 mm Durchmesser; solche von 2,5 mm erleiden Erwärmung und sind deshalb untauglich. Dieses Element wird für galvanokaustische Zwecke die besten Dienste leisten. Bei Unterbrechung des Stromes hat man nur nötig, den Einsatz heraufzustellen, um der weiteren Lösung des übermangansauren Salzes Einhalt zu thun. Der einmal in Lösung befindliche Teil dieses Salzes, wenn nicht durch den Strom verbraucht, muſs als verloren betrachtet werden. Wie schon die wässerige Lösung des Mangansalzes aktiven Sauerstoff abdunsten läſst, so ist dies in erhöhtem Maſse bei der schwefelsauren Lösung der Fall; letztere zersetzt sich allmählich von selbst in saures schwefelsaures Kali, Manganhyperoxydhydrat und Ozon. Diese Entwicklung des Sauerstoffes ohne Beihilfe des elektrischen Stromes erklärt auch die hohe elektromotorische Kraft des Elementes. Die chemische Verbindungswärme des Zinks erscheint, im Gegensatze zu allen anderen Elementen, ganz erhalten.

Beträgt dieselbe z. B. bei den Chromsäureelementen 99 790 c für das Molekül, da 6300 c für die Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd abgerechnet werden müssen, so kommen im vorliegenden Falle 106 090 c in der elektromotorischen Kraft zum Ausdrucke. Das ausgeschiedene Manganhyperoxydhydrat sinkt als ein feines braunes Pulver teils zu Boden, teils überzieht es als dünne Kruste die innere Fläche des Bleicylinders, letzteres besonders von dem Zeitpunkte an, wo der Vorrat des Mangansalzes verbraucht ist. Das Element bietet dann eine andere negative Elektrode dar, die Spannung sinkt auf 1,8 Volt, die Stromstärke ist der letzteren und dem erhöhten inneren Widerstande entsprechend geringer. Ein Teil des hydratierten reinen Braunsteins wird zu schwefelsaurem Manganoxydul reduziert, dessen blaſsrote Farbe in der Flüssigkeit sichtbar ist. Auch zeigt der innere Überzug des Cylinders eine mit zahllosen Furchen versehene Oberfläche, welche wohl der Wasserstoffentwicklung zuzuschreiben sind.

3. Versuch: Eine Erhöhung der elektromotorischen Kraft des vorher beschriebenen Elementes auf 2,8 bis 2,9 Volt wird erreicht, wenn man dasselbe mit einem Thoncylinder, welcher alkalische Lauge von etwa 25° B. enthält, versieht und den Zinkcylinder in diese stellt. Die Stromstärke ergiebt sich zu 13—15 Ampère, da der innere Widerstand ein erhöhter ist und bald noch mehr zunimmt. Abgesehen davon, daſs die Thoncylinder einer baldigen Zerstörung durch die starke Lauge anheimfallen, ist dieses Element durchaus konstant und praktisch verwendbar.

Wenn es gelänge, den ganzen Sauerstoff der übermangansauren Salze — von demjenigen, welcher für die Bildung des Manganoxyduls nötig ist, abgesehen — für die Depolarisation nutzbar zu machen, so würde das Element eine billigere Verwendung zulassen. Gegenwärtig können nur ungefähr $1^1/_2$ von den vier Sauerstoffatomen des Salzes als verwertbar angesehen werden, d. i. ungefähr 24 von 158 Tln., Verluste unberücksichtigt gelassen. (Pol. J. **256**. 219—21.)

Holz schwarz zu beizen. Mittels nachstehender Beize läſst sich Holz bei gewöhnlicher Temperatur und in einem einzigen Bade schön und dauerhaft schwarz färben (sogen. Patentschwarz.) Man mischt in einem kupfernen Kessel 18 l guten Holzessig, 5 kg geraspeltes Blauholz und 4 kg zerstoſsene aleppische Galläpfel zusammen, läſst das Gemisch unter täglich mehrfach wiederholtem tüchtigen Umrühren acht Tage lang unbedeckt stehen, fügt dann 5 l Wasser hinzu, kocht das ganze auf 10 l Flüssigkeit ein und gieſst dieselbe nach erfolgter Klärung ab. Inzwischen bereitet man sich in einem irdenen oder Steingefäſse eine zweite Flüssigkeit aus 1 kg neuer Eisenfeilspäne, die man mit 5 l gutem Holzessig übergieſst, rührt von Zeit zu Zeit um, bis die Flüssigkeit 13—14° R. zeigt, und zieht sie gleichfalls nach eingetretener Klärung ab.

Hierauf mischt man beide Flüssigkeiten zusammen, rührt tüchtig durch, läfst wiederholt absetzen und gieſst die klare Beize in das Beizgefäfs. Die zu färbenden Holzstücke werden einfach in die kalte Flüssigkeit gebracht und bleiben so lange in derselben, als man nach wiederholtem Probeziehen für nötig findet. Selbstverständlich mufs das Holz, je härter und fester es ist, je dichtere und geschlossenere Fasern es hat, desto länger in der Beize verweilen; letztere dringt in die Fasern ein und färbt das Holz schön und dauerhaft schwarz, so dafs es die Politur sehr gut annimmt. Die Mengenverhältnisse der einzelnen Materialien kann man selbstverständlich nach belieben vergröfsern oder verringern. (D. Ind.-Ztg. **26.** 228.)

Schwärze für Lederzeug. Eine fein glänzende Schwärze für Lederzeug aller Art erhält man, wenn man zu 3 Pfd. kochendem Wasser $^1/_2$ Pfd. weifses Wachs, 1 Unze transparenten Leim, 2 Unzen Senegalgummi, $1^1/_2$ Unzen weifse Seife und 2 Unzen braunen Kandiszucker fleifsig einrührt, weiter noch $2^1/_2$ Unzen Alkohol zugiebt und endlich, wenn das Ganze abgekühlt ist, 3 Unzen Frankfurter Schwarz zusetzt. Die Masse wird mit einem weichen Pinsel dünn auf das Lederzeug aufgetragen, wenn sie trocken geworden, mit Bimstein eingerieben und schliefslich mit einer steifen Bürste poliert. (D. Ind.-Ztg. **26.** 228.)

Kitt zum Ausbessern von Emaillezifferblättern. Man schabt reines Wachs und vermischt dasselbe mit gleichen Teilen Zinkweifs; darauf schmilzt man die Masse in einem reinen Gefäfse auf der Spirituslampe durcheinander und läfst sie erkalten. Der so erhaltene Kitt läfst sich kalt in die schadhaften Stellen des leicht erwärmten Zifferblattes eindrücken, haftet sehr fest und bekommt durch Schaben mit einem scharfen Messer eine weifs glänzende Oberfläche. Ist der Kitt zu hart geworden, so setzt man etwas Wachs und im entgegengesetzten Falle etwas Zinkweifs zu. Reinlichkeit, sowie nicht zu starkes Erhitzen beim Mischen sind Hauptpunkte, und tragen wesentlich dazu bei, dafs der Kitt eine blendend weifse Farbe erhält. (Allgem. Journ. d. Uhrmacherkunst; D. Ind.-Ztg. **26.** 227—28.)

Rohglasieren von Ofenkacheln, von Edm. Krzen. Das Verfahren bezweckt, die Glasur auf die rohen Kacheln aufzutragen und Thonmasse und Glasur in einem Feuer gar zu brennen. Die Bemühungen, um das Rohglasieren bei Kacheln einzuführen, scheiterten bisher zumeist daran, dafs die Glasur auf ungebrannter Kachel beim Berühren leicht abfiel, sich beim Einbrennen zusammenzog und unglasierte Stellen zurückliefs, dafs endlich die Reinheit der Ornamentik litt.

Diese Schwierigkeiten sind durch vorliegendes Verfahren beseitigt.

Die lufttrockne, staubfreie Kachel wird zunächst mit Leimwasser von etwa 5° B. begossen und dann etliche Stunden an der Luft trocknen gelassen. Auf die so vorbereitete Kachel kommt als Begufs die Hafnerglasurschlempe. Diese wird hergestellt, indem man auf je 100 Tle. Hafnerglasurmasse 3 Tle. weifs brennenden Thon, welcher zum erdigen weifsen Kachelbegufs entsprechend ist, hinzufügt.

Die Masse wird mit verdünntem Leimwasser (1 Volum Leimlösung von 5° B. und 3 Volume Wasser gemischt) zu einer dem Begusse entsprechenden Schlempe angemacht und damit die Kachel begossen. Alles übrige bleibt, wie die Hafner es jetzt ausführen, mit dem Bemerken, dafs es rätlich ist, bei stark schwindendem Thon einen längeren Zeitraum, als jetzt üblich, bis zum Brennen einzuräumen. Die angewendete Leimlösung ist sogenannter Essigleim und wird auf folgende Weise dargestellt:

Gewöhnlicher Tischlerleim, in kaltem Wasser gequollen, wird durch Erwärmen mit dem gleichen Gewichte Essigsäure oder Essigsprit in Lösung gebracht und dann mit Wasser bis auf die Dichte von 5° B. verdünnt. Zu viel Leim im Leimwasser schadet der Glasurausbreitung auf der Oberfläche der Kachel. Die Essigzugabe verhindert das Gelatinieren der Leimlösung und das schnelle Absetzen der Glasur.

Angeführtes Verfahren zum Rohglasieren gilt für alle gefärbten Hafnerglasuren, für Ofenkacheln, Dachziegel und schwedische Öfen. Auch bleibt es sich gleich, ob die Bestandteile der Glasur geschmolzen wurden und die erhaltene Schmelze (jetzige Glasur) mit 3 p. c. Begufsthon zum Vermischen und Mahlen gelangt (wie dies bei Glasuren mit mehreren färbenden Metalloxyden gethan wird), oder aber ob Glätte, Kies, färbendes Metalloxyd und 3 p. c. Begufsthon (Engobeton) nur gemischt und gemahlen werden.

Das Verfahren ist an galizischen Kacheln und mehreren Wiener Fabrikaten erprobt, und wurden die betreffenden Stücke im k. k. österr. Museum für Kunst und Industrie ausgestellt. Der Nutzen des Rohglasierens durch den Entfall der halben Brennkosten und entsprechenden Brenn- und Manipulationsrisikos ist für jeden Fachmann einleuchtend. (Mitteil. des bayerischen Gewerbemuseums 1885. 22.)

Über flüssige Kohlensäure, von H. Herberts. Vortrag, gehalten im Bergischen Bezirksverein am 12. Febr. 1885. Flüssige Kohlensäure, bereits seit einer Reihe von Jahren als

Laboratoriumspräparat bekannt, wird erst seit kurzem fabrikmäfsig dargestellt. Man schätzt die heute in den Handel kommende Menge auf täglich 1500—2000 kg; doch ist sicher anzunehmen, dafs der Verbrauch sich schnell bedeutend vermehren wird. Bisher ist die Darstellung von der Aktiengesellschaft für Kohlensäurefabrikation in Berlin, von der Firma Fr. Krupp in Essen, und von erstgenannter Firma auch in Burgbrohl a. Rh., aufserdem noch von einer kleinen Fabrik in der Schweiz betrieben worden. In Berlin wie in Essen wird Kalkspat, resp. kohlensaurer Kalk, in geschlossenen Gefäfsen mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt, wobei sich Chlorcalcium oder schwefelsaurer Kalk bildet, und Kohlensäure frei wird; letztere wird durch Waschgefäfse gereinigt und mittels einer Kompressionsmaschine zu flüssiger Kohlensäure verdichtet.

In Burgbrohl dagegen besteht seit vielen Jahren eine natürliche Kohlensäurequelle. Nach unlängst dort vorgenommenen Schätzungen soll das dort ausströmende Wasser 25—30 cbm in der Stunde betragen, auch ist die gleichzeitig mit ausströmende Kohlensäuremenge sehr bedeutend. Schon seit langer Zeit wird dieselbe dort zur Bleiweifsfabrikation benutzt; seit ungefähr acht Monaten hat man begonnen, sie aufzufangen und zu verdichten.

Um Kohlensäure flüssig zu machen, ist es nötig, dafs dieselbe völlig luftfrei ist; es sind daher, als man von dem Plane hörte, in Burgbrohl flüssige Kohlensäure herzustellen, von verschiedenen Seiten Befürchtungen laut geworden, ob solche auch so luftfrei aus dem Boden kommt, dafs das Vorhaben gelingen kann. Man schätzt das dort ausströmende Gas auf etwa 2000 cbm innerhalb 24 Stunden, entsprechend etwa 4000 kg flüssiger Kohlensäure. Gegenwärtig werden etwa 650 kg täglich verdichtet, während annähernd eine gleiche Menge zur Bleiweifsfabrikation verbraucht wird, so dafs der weitaus gröfste Teil noch nutzlos verloren geht.

Die hauptsächlichste Verwendung ist diejenige zu Bierdruckapparaten, und ist es aufrichtig zu bedauern, dafs der Ausschank des Bieres mittels flüssiger Kohlensäure verhältnismäfsig noch sehr wenig eingeführt ist. Das liegt allein an dem noch zu hohen Preise von $1^1/_2$ bis 2 M. für 1 kg. (Forts. folgt.)

Inhalt: Atwater, W. O., Aufnahme des atmosphär. Stickstoffes durch d. Pflanzen 535. — Bourquelot, Em., Elektive Alkoholgär. 531. — Carles, P., Nahrungsmittelfälschung 540. — Danilewsky, B., Kraftvorräte der Nahrungsstoffe 538. — Dehérain, P. T., u. L. Maquenne, Emission v. Kohlens. u. Absorpt. von Sauerst. in Blättern 533. — Dieulafait, Ursprung der Borsäure 539. — Duclaux, E., Lebensfähigkeit der Mikrobenkeime 533. — Falck, F. A., Wirkung des Strychnins 538. — Gawalowski, A., Düngewert des eingedickten Osmosewassers 535, — Giraud, H., Einwirk. von Ammoniak auf Kalisalzlösungen 529. — Gorgeu, A., Künstl. Darst. der Mineralien 539. — v. Groddeck, A., Klassifikation der Erzlagerstätten 539. — Haupt, G., Petroleumindustrie Galiziens 540. — Herberts, H., Flüssige Kohlensäure 543. — Hoppe-Seyler, F., Trennung des Caseïns von Albumin in der menschlichen Milch 536. — Holz schwarz zu beizen 542. — Kitt zum Ausbessern der Emaillezifferblätter 543. — v. Klenze, Verdaulichkeit der Käsesorten 537. — Koninck, O. de, Von Chinolinbasen derivierende Farbstoffe 540. — Krzen, E., Rohglasieren v. Ofenkacheln 543. — Lamansky, S., Schmieröle 540. — Marchese, E., Elektrolytische Behandlung der Kupferbleisteine 540. — Meunier, S., Synthese von Anorthit 539. — Nellensteyn, G. und D., und Van Hennekeler, Saftreinigung mit Elektrizität 539. — Regnauld, J., und Villejean, Inhalation von Methan 538. — Sahli, W., Pepsin und Trypsin im menschlichen Harn 535. — Scheibler, Abscheidung von Raffinose aus den Rübenzuckermelassen 539. — Scheurer-Kestner, Steinkohle von der Ruhr 540. — Schlösing, Th., Emission von Kohlens. u. Absorpt. v. Sauerstoff in den Blättern 534. — Schwärze für Lederzeug 543. — Smith, E. F., Mineralog. Notizen 538. — Teixeira-Mendes, J. F., Einw. der Bernsteinsäurebakterien auf Rohrzucker 531. — Thierfelder, H., und J. v. Mering, Verh. tertiärer Alkohole im Organismus 536. — Tscheuschner, E., Berechnung der Glassätze 539. — Vohwinkel, E., Konstantes Element mit übermangans. Kali 541. — Wagner, A., Zersetzung des Holzes durch den Hausschwamm 538. — Wilkinson, E., Quecksilber in dem Alluvium v. Louisiana 538. — Witt, O. N., Farbstoffe aus Gerbstoffen 540.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 7 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 29. **Chemisches Central-Blatt.** 22. Juli 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

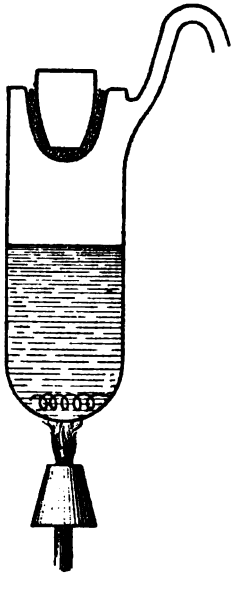
Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Einige neue Apparate für chemische Laboratorien,

nach

ALEXANDER KALECSINSZKY.

1. *Schwefelsäurebad.* Bei der Bestimmung von Alkalien, sowie auch in vielen anderen Fällen, mufs man konzentrierte Schwefelsäure abdampfen; das Abdampfen geschah bisher entweder direkt über der Flamme oder mittels leitender Wärme; bei dieser Operation jedoch mufs man fortwährend dabei sein und sehr vorsichtig zu Werke gehen, besonders dann, wenn sich in der Flüssigkeit noch ein unlöslicher Niederschlag befindet.



Dieser Übelstand wurde von mir durch folgenden Apparat beseitigt. Man läfst aus einem weiteren Glasrohre ein Gefäfs machen, wie dies die nebenstehende Figur andeutet. Dasselbe ist unten einfach zugeschmolzen; oben aber das zugeschmolzene Glas, dem Platintiegel entsprechend, eingezogen, und der Zwischenraum mit Asbest so ausgefüllt, dafs der Platintiegel eben hineinpafst. Durch das angeschmolzene Rohr wird konzentrierte Schwefelsäure eingeführt und das Gefäfs hierauf mit einem BUNSEN'schen Brenner soweit erwärmt, dafs die Schwefelsäure langsam siedet. Der Platintiegel und die darin sich befindende Flüssigkeit nimmt infolge dessen bald die Temperatur der Schwefelsäuredämpfe an, und die Schwefelsäure dampft eben so rasch ab, wie Wasser auf dem Wasserbade.

Damit das Sieden im Gefäfse gleichmäfsig sei, legen wir etwas Platindraht hinein, und um bei unverhofftem Springen des Glasgefäfses und Ausfliefsen der heifsen Säure Schaden zu verhüten, wird der untere Teil desselben mit einer eisernen Hülse versehen und der Zwischenraum mit Asbest ausgefüllt.

Mittels dieses Apparates kann man auch höhere Temperaturen erlangen, wenn am freien Ende des Abzugsrohres für die sich entwickelnden Dämpfe ein entsprechender Druck ausgeübt oder der Apparat statt mit Schwefelsäure mit Quecksilber angefüllt wird. Aufserdem können wir noch die ausströmenden Schwefelsäuredämpfe

durch einen Kühler kondensieren lassen, wodurch wir einerseits uns von den lästigen Schwefelsäuredämpfen befreien und andererseits die sich ansammelnde Säure abermals benutzen können.

2. *Ein einfaches Wasserluftgebläse.* Zum Blasen benutzt man aufser dem gewöhnlichen Blasebalge schon seit langer Zeit den Wasserstrom. Manche dieser Apparate sind ziemlich kompliziert und teuer. Ich habe einen einfachen und konstant wirkenden Gebläseapparat konstruiert, welchen jedermann selbst leicht zusammenstellen kann, und zu welchem ein nennenswerter Wasserdruck kaum erforderlich ist, es ist vollkommen genügend, wo man keine Wasserleitung hat, ein mit Wasser gefülltes Faſs auf dem Dachboden eines ebenerdigen Hauses anzubringen. Der Hauptbestandteil besteht aus einer gläsernen (oder metallenen) oder aus Glasröhren und Kork (s. Figur 1) zusammengestellten Wasserluftpumpe (*A*), welche mit einem weiteren Rohre *a* (1 — 5 cm) und einem längeren (1,5 m)[1] Rohr verbunden ist und durch einen Kork in der Mitte einer DEVILLE'schen Flasche *B* (Fig. 2) endet. An der unteren Öffnung der DEVILLE'schen Flasche befindet sich ein *S*-förmig gebogenes Ausflufsrohr (dieses Rohr ist etwas enger, als das untere Ende der Wasserluftpumpe). Aufser der Wasserluftpumpe geht durch den Kork des Flaschenhalses noch ein Leitungsrohr *d*.

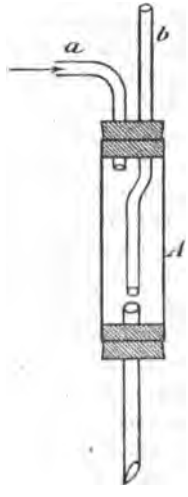


Fig. 1.

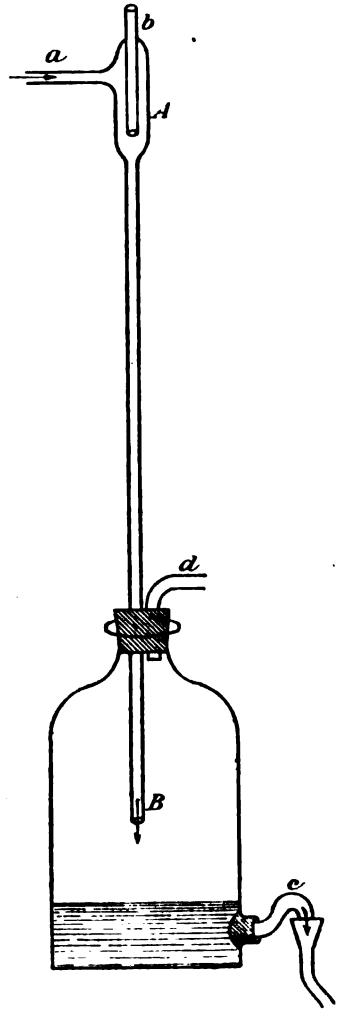


Fig. 2.

Die Benutzung ist folgende: Man verbindet die Öffnung *a* der Wasserluftpumpe mit der Wasserleitung, das Wasser fällt durch das lange Rohr herab und reifst fortwährend durch die Röhre *b* eine gewisse Menge Luft mit. Das Wasser und die Luft sammeln sich in der DEVILLE'schen Flasche, der Überfluſs des Wassers fliefst durch *c* aus, während die über dem Wasser sich befindende komprimierte Luft durch das Rohr *d* dem Orte seiner Verwendung, z. B. der Gebläselampe, zugeführt wird.

[1] Ist dies Rohr kürzer, so wird ein grofser Wasserdruck benötigt.

Ich benutze dieses Gebläse seit mehr als einem halben Jahre mit gröfster Zufriedenheit bei analytischen Vorgängen (zum Aufschliefsen etc.), sowie auch zum Glasblasen. (Vorgetragen im Nov. 1884 in der Fachsitzung der königl. ungar. naturwissenschaftl. Gesellschaft zu Budapest.)

Budapest im Juni 1885.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

William Francis Magie, *Über Kapillaritätskonstanten.* (Inaug.-Dissertat. 25. März. Berlin.)

Franz Richarz, *Die Bildung von Oxon, Wasserstoffsuperoxyd und Überschwefelsäure bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure.* I. Chemische Methoden; II. Physikalische Methoden; III. Ursache der Veränderung der positiven Elektrode; IV. Reduktion von Überschwefelsäure an der negativen Elektrode; V. Abhängigkeit der Bildung der Superoxyde von der Dauer des Stromschlusses; VI. Einfluſs der Stromdichtigkeit; VII. Einfluſs der Konzentration der Säure. (Inaug.-Dissert. 28. Nov. 1884. Phys. Institut der Universität Berlin.)

C. Reinhardt, *Spirituslampen und Wasserbäder mit unveränderlichem Flüssigkeitsstande.* Bei der in Fig. 1 und 2 dargestellten Spirituslampe ist die bereits beschriebene, mit zwei Hälsen versehene, etwa 4 l fassende Glaskugel *a* oben mittels Gummistopfen *b* und unten mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Das aus Messing gefertigte Speiserohr *e* mit Hahn *f*, das gläserne Luftrohr *g*, sowie ein Zinkblechgestell *d* vervollständigen die Lampe. Drei aus starkem Messingbleche gefertigte Lampen *h* mit doppeltem Luftzuge, mit Regulierschraube *i* und Abschlufshahn *k* sind durch lange Gummischläuche mit dem Messingbehälter *n* verbunden. Der Behälter *n* ist durch einen zweimal durchbohrten Korkstopfen verschlossen, welcher an seiner Umfläche vier senkrechte, rinnenartige Vertiefungen trägt. Bei geschlossenen Hähnen *k* und *f* wird durch den Hals *b* die Kugel *a* mittels Trichter gefüllt, ohne dafs jedoch letzterer in *g* eintritt. Nun wird *b* geschlossen; der Spiritusstand in dem Behälter *n* und somit auch in dem Brenner der Lampe *h* ist nun bedingt durch die höhere oder tiefere Stellung des Luftrohres *g*. Hat man *g* passend gestellt, was durch die Anordnung des Gummischlauchstückes *m* leicht zu bewerkstelligen ist, so kann der Hahn *f* geöffnet werden, dann nach einigen Sekunden auch der Hahn *k*.

Es tritt nun durch die Rinnen des Korkstopfens nach *n* und von da durch *g* Luft in die Kugel *a*, der Spiritus tritt durch Rohr *e* in die Lampe, so lange bis der Stand den Luftzutritt durch das Rohr *g* nach *a* abschliefst. In dem Mafse, als Spiritus verbrennt, sinkt der Stand desselben; es tritt durch *g* Luft ein, und die Speisung geht vor sich.

Als Vorteile dieser Konstruktion ergeben sich: Leichte Beweglichkeit der einzelnen Lampen, ähnlich der mit Leuchtgas gespeisten, ebenfalls mit Gummischläuchen verbundenen BUNSEN'schen Brenner, ferner die Anordnung des von den Lampen völlig getrennten grofsen Spiritusbehälters, von welchem aus drei oder mehrere Lampen gespeist werden können, und die Unzerbrechlichkeit des Speiserohres *a*.

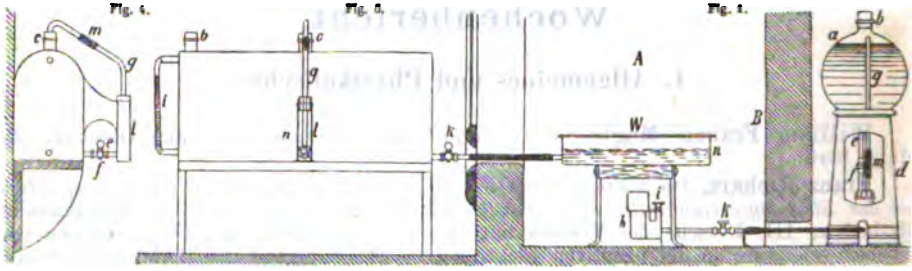
Was die allgemeine Anlage dieser Lampenkonstruktion betrifft, so kann noch erwähnt werden, dafs *A* einen zum Kochen und Eindampfen eingerichteten, mit einem guten Dunstabzuge versehenen Raum bedeutet, welcher vorn mit einer Glasthüre verschlossen werden kann. Unten durch die dünne Querwand *B* führen durch eine Maueröffnung die Gummischläuche zum getrennt stehenden Spiritusbehälter.

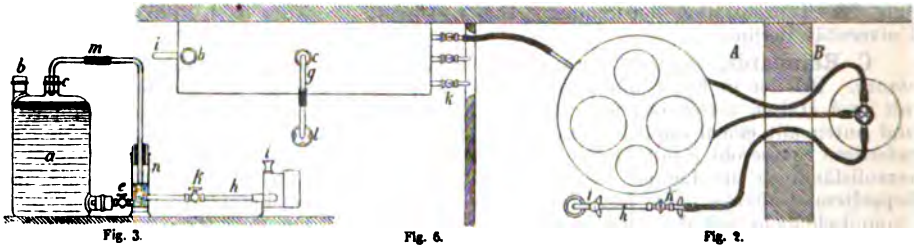
Bei der zweiten Konstruktion Fig. 3 fallen Glaskugel und Zinkblechgestell ganz weg. Im übrigen ist die Zeichnung nach der vorangegangenen Beschreibung leicht verständlich. Auch hier kann man mit Hilfe von Gummischläuchen mehrere Lampen mit dem Behälter *n* verbinden.

Es sei erwähnt, dafs Vf. beide Lampenkonstruktionen über ein Jahr im täglichen

Gebrauche hat, und dafs die damit gemachten Erfahrungen äufserst zufriedenstellend sind.[1]

Auf demselben Prinzipe beruht auch die Konstruktion der Wasserbäder. Ein aus Zinkblech gefertigter Wasserbehälter n (Fig. 4—6) ruht auf einem Wandbrette und ist in der Nähe des erwähnten Raumes A angeordnet. b ist ein mit Gummistopfen verschlossener Einfüllstutzen, c ein Gummistopfen, durch welchen das Luftrohr g mit dem Gummischlauchstückchen m führt, e ein mit Hahn f versehenes Speiserohr, welches mit dem Zinkbehälter l verbunden ist. Ein Wasserstandglas i ist durch Gummischlauch mit zwei angelöteten Messingröhrchen am Behälter a verbunden. Das aus verzinktem Eisenbleche gefertigte grofse Wasserbad W (Fig. 1) ist durch Gummischlauch mit dem Zulafshahne k des Behälters a verbunden. Die Speisung des letzteren besorgt Vf. durch die Wasser-





leitung, indem eine Glasröhrenleitung vom Wasserleitungshahne bis zum Behälter a an der Wand entlang gelegt ist. (Pol. Journ. **256**. 402—4.)

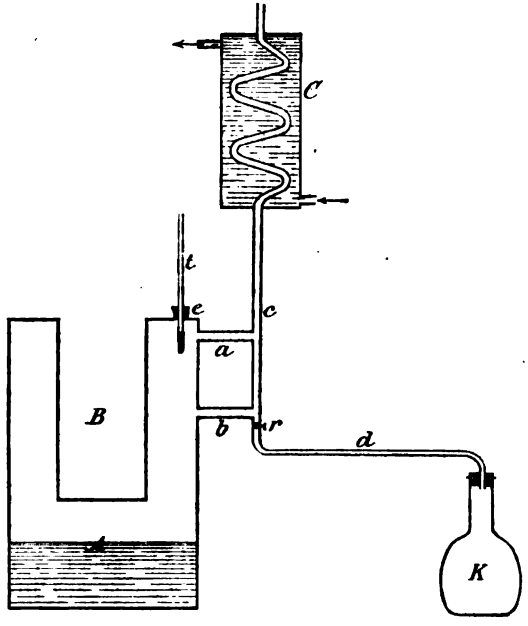
A. Fock, *Über einen neuen Thermoregulator.* Der auf der nächsten Seite dargestellte Apparat, welcher sich zur Herstellung hoher, sowohl beliebig konstanter, als auch beliebig gleichmäfsig variabler Temperaturen eignet, ist im Prinzip folgendermafsen eingerichtet.

A ist ein cylindrisches Blechgefäfs, in das ein anderes B fest eingelötet ist, so dafs der Raum zwischen denselben allseitig abgeschlossen wird und nur durch die kurzen Rohrstücke a und b mit der Röhre c in Verbindung steht. An diese schliefst sich oben ein Rückflufskühler c (am besten ein Schlangenkühler) an; unten ist dieselbe durch den Hahn r zu schliefsen, resp. unter Vermittelung des Rohres d mit dem Auffangekolben k in Verbindung zu setzen. e ist eine Öffnung für das Thermometer t; sie dient gleichzeitig zum Einführen einer geeigneten Flüssigkeit in das Gefäfs A. Beschickt man sodann das Gefäfs B mit hochsiedenden Substanzen, wie Paraffin, Olivenöl oder einer leicht flüssigen Metalllegierung, so würden dieselben, wenn man bei geschlossenem Hahne r die Flüssigkeit in A zu lebhaftem Sieden bringt, die konstante und durchaus gleichmäfsige Temperatur des Dampfes annehmen. Wählt man als Flüssigkeit für das Gefäfs A keine einheitliche Substanz von konstantem Siedepunkte, sondern etwa Petroleum, so ist man dadurch im stande, jede Temperatur, soweit sie das Quecksilberthermometer angiebt, konstant herzustellen und gegebenenfalls gleichmäfsig zu steigern. Wünscht man z. B. eine Temperatur von n Grad, so hat man so lange abzudestillieren, d. h. den Hahn r offen zu halten, bis das Thermometer t die Temperatur n anzeigt, alsdann schliefst man den Hahn r, so dafs das kondensierte Destillat in das Gefäfs A zurückfliefst, und die Temperatur in B

[1] Für die Anfertigung dieser Lampen kann Vf. C. GERHARDT, MARQUARDT'S Lager chemischer Apparate in Bonn empfehlen. Die Ausführungen sind sorgfältig und sehr dauerhaft.

wird langsam und gleichmäfsig folgen, bis sie den Grad n erreicht hat. Um auch mit Petroleum eine möglichst grofse Konstanz der Temperatur zu erzielen, ohne dafs man nötig hat, die Heizflamme zu regulieren, empfiehlt es sich, eine passende Fraktion aus demselben zu verwenden, welche ja mit Hilfe des Apparates selbst leicht herzustellen ist. So wurden mit einer solchen Fraktion, welche nur Bestandteile enthält, die innerhalb eines Temperaturintervalls von 40—50° sieden, nach jeder Richtung befriedigende Resultate erzielt. Die Temperaturdifferenzen der verschiedenen Teile des Bades B beliefen sich höchstens auf 0—0,2° C., obwohl in keiner Weise gerührt wurde.

Der Apparat dürfte für manche Zwecke, wo es sich um die Herstellung eines Bades von möglichst gleichmäfsiger, konstanter Temperatur handelt, z. B. bei genauen Thermometervergleichungen, bei Ausdehnungsbestimmungen etc. vorsügliche Dienste leisten. Auch zu genauen Schmelzpunktsbestimmungen empfiehlt er sich sehr, indem man mit Hilfe desselben im stande ist, die Temperatur beliebig langsam und gleichmäfsig zu steigern, je nachdem man den Hahn r mehr oder weniger öffnet, also mehr oder weniger von dem kondensierten Destillate abfliefsen kann. Dafs man es hierbei mit einem undurchsichtigen Gefäfse zu thun hat, dürfte nicht so sehr als Übelstand empfunden werden, da man sich bei genaueren Bestimmungen doch wohl meistens derjenigen Methoden bedienen wird, bei denen der Moment des Schmelzens durch ein elektrisches Signal gekennzeichnet ist. Indessen läfst sich der Vorgang des Schmelzens auch hier sehr wohl beobachten, wenn man nur dicht über dem Apparate einen kleinen Spiegel anbringt, der ca. 45° gegen die Horizontale geneigt ist. Bei geeigneter Beleuchtung wird man sodann den Moment des Schmelzens im Spiegels sehr wohl erkennen und gleichzeitig ein in das Bad eingesenktes Thermometer bequem verfolgen können.



Läfst man das Gefäfs B leer und verschliefst selbiges in passender Weise etwa durch einen grofsen Kork, so erhält man ein Luftbad von aufsergewöhnlicher Konstanz und Gleichmäfsigkeit, welches das bisher in dieser Beziehung mit Hilfe von Thermoregulatoren Erreichte, wenigstens soweit es höhere Temperaturen betrifft, sehr erheblich übertreffen dürfte, und in bezug auf Zuverlässigkeit der Funktionierung, sowie Sicherheit und Schnelligkeit der Einstellung nichts zu wünschen übrig läfst.

Hinsichtlich der Gröfse, Form und Gestalt läfst sich der Apparat leicht der näheren Bestimmung anpassen. Handelt es sich nur um Temperaturen bis zu 170—180°, so genügt es, wenn derselbe aus Weifsblech hergestellt, gut gefalzt und weich gelötet wird, so dafs der Preis desselben ein geringer bleibt. Kommen dagegen höhere Temperaturen in betracht, so mufs der Apparat hart gelötet sein, und damit steigt der Preis desselben erheblich. (Ber. Chem. Ges. **18**. 1124—26.)

2. Allgemeine Chemie.

Thomas Turner, *Über Eutexie.* Einige längst bekannte Thatsachen (niedriger Schmelzpunkt von Metalllegierungen und Salzgemischen, niedriger Gefrierpunkt von Salzlösungen) sind von GUTHRIE um einige neue vermehrt worden. Diese Vorgänge, einer Lösung vergleichbar, belegt er mit dem Namen „Eutexie."

Wird eine verdünnte oder konzentrierte Salzlösung abgekühlt, so scheidet sich im ersteren Falle Eis, im letzteren Salz aus, bis eine in beiden Fällen gleiche Temperatur erreicht ist, bei welcher die ganze Masse erstarrt. Das Produkt hat andere Eigenschaften als Eis

oder das betreffende Salz und wird von ihm „Cryohydrat" genannt. Die Bildungstemperatur des Cryohydrates ist gleich der niedrigsten Temperatur, welche (als Kältemischung — Cryogen —) durch Mischung des betreffenden Salzes mit Eis erzielt werden kann.

Die Löslichkeit eines Salzes in einem anderen steigt mit der Temperatur, beim Erkalten scheidet der Überschufs unverändert aus, ein Teil bleibt gelöst. Bei Anwendung von Natriumnitrat als Lösungsmittel erhielt GUTHRIE mit den Sulfaten, Carbonaten und Chromaten von Blei, Barium, Strontium, Calcium folgende Zahlen in Prozenten:

	Sulfat	Chromat	Carbonat
Barium	2,61	0,205	0,916
Strontium	1,84	2,133	0,69
Calcium	1,477	0,547	0,294
Blei	6,81	0,245	— .

Der Schmelzpunkt dieser „eutektischen" Salzverbindungen ist konstant. Derartige eutektische Metallegierungen sind das leicht schmelzbare WOOD'sche Metall etc., ferner die beim PATTISON'schen Bleientsilberungsprozesse sich ausscheidende, an Silber reiche Bleiverbindung. (Chem. N. **51**. 133—35; Pharm. Centralh. **26**. 261.)

Tscheltzow, *Thermochemische Untersuchung über die Akkumulatoren.* Nach dem Gesetze von JOULE und W. THOMSON ist $E = 0{,}0436\,\Sigma Q$ (wo E die elektromotorische Kraft, in Volts ausgedrückt, und ΣQ die auf Äquivalente bezogene Wärmemenge in grofsen Kalorien bedeutet). Diese Formel gestattet eine Anwendung der thermochemischen Methode auf Untersuchungen über die Reaktionen in den elektrischen Säulen. Um sie auf das sekundäre Element von FAURE anzuwenden, mufs man die Bildungswärme des Bleisuperoxydes aus Bleioxyd und freiem Sauerstoffe bestimmen, was der Vf. unter Mitwirkung von BEKLEMISCHEW und CANINE ausgeführt hat.

Die Bestimmung geschah auf zweierlei Weise:

1. *Einwirkung von Merkuronitrat, gelöst in verdünnter Salpetersäure auf Bleisuperoxyd.* Die Lösungen des Merkurosalzes, mit denen man arbeitete, waren nach folgenden Proportionen dargestellt:

$$\begin{array}{l} HNO_3 + 0{,}15\,HgNO_3 + 30\,H_2O \\ HNO_3 + 0{,}3\,HgNO_3 + 110\,H_2O \\ HNO_3 + 0{,}3\,HgNO_3 + 240\,H_2O. \end{array}$$

Die spezifische Wärme der kalorimetrischen Flüssigkeit wurde gleich derjenigen des in der Lösung enthaltenen Wassers angenommen. Die Reduktion dauerte zehn Minuten.

Man erhielt bei 18°:

$$PbO_2 \text{ fest} + 2\,HgNO_3 \text{ gelöst} + 4\,HNO_3 \text{ gelöst} = Pb(NO_3)_2 \text{ gelöst} + 2\,Hg(NO_3)_2 \text{ gel.} + 2\,H_2O \text{ flüssig entw.} + 31{,}85 \text{ cal}$$

(Mittel aus vier Versuchen.)

2. *Einwirkung von wasserfreier schwefliger Säure auf Bleisuperoxyd.* Um diese Reaktion auszuführen, brachte man in die Mitte des Kalorimeters von 2500 ccm Inhalt eine Glaskammer mit dünnen Wänden, welche das Bleisuperoxyd gemischt mit Glaswolle enthielt, und liefs durch eine Glasröhre schweflige Säure eintreten. Der Überschufs des Gases geht, ehe er das Kalorimeter verläfst, durch ein gewundenes Glasrohr, welches die Kammer umgiebt. Der Versuch dauerte 20—30 Minuten. Bei 17° wurden +82,62 cal (Mittel aus vier Versuchen) gefunden, was der Formel PbO_2 fest + SO_2 Gas = $PbSO_4$ fest entspricht.

Hieraus berechnet sich für die Reaktion:

$$PbO \text{ fest } (223\,g) + O \text{ Gas } (16\,g) = PbO_2 \text{ fest } (239\,g).$$

Erstes Verfahren . . .	+ 12,07 cal
Zweites Verfahren . . .	+ 12,21 „
Mittel	+ 12,14 cal bei 17°.

Mit Hilfe der Bildungswärme des Bleisuperoxydes kann man nun die chemischen Reaktionen prüfen, welche sich auf den Platten des Akkumulators vollziehen. Man nahm früher an, dafs das Blei des negativen Pols Wasserstoff enthält, welcher zur Reduktion des Superoxydes am positiven Pol zu Metall oder Oxyd, dafs sich dann in Sulfat umwandelt, dient. Jetzt jedoch nimmt man an, dafs die Platte des negativen Pols in Bleisulfat umgewandelt und die des positiven Pols ebenfalls oder zu metallischem Blei reduziert wird.

Prüfen wir diese vier Hypothesen:

1. Wenn PbO_2 durch den Wasserstoff des negativen Pols zu Pb reduziert wird, so entwickelt die Reaktion:

$$+ (H_2.O) - {}^1/_2(PbO.O) - {}^1/_2(Pb.O) = +37{,}20 \text{ cal.}$$

2. Wenn PbO_2 in $PbSO_4$ umgewandelt wird, so beträgt die Wärmeentwicklung:

$$+ (H_2.O) + (PbO.H_2SO_4Aq) - (PbO.O) = +81{,}50 \text{ cal.}$$

3. Wenn das negative Blei in Sulfat, PbO_2 und Pb umgewandelt wird, so hat man:

$$- (H_2.O) + (Pb.O) + (PbO.H_2SO_4Aq) - {}^1/_2(PbO.O) - {}^1/_2(Pb.O) + (H_2.O) = +44{,}30 \text{ cal.}$$

4. Wenn endlich eine Sulfatation beider Elektroden stattfindet, so beträgt die Wärmeentwicklung:

$$- (H_2.O) + (Pb.O) + (PbO.H_2SO_4Aq) - (PbO.O) + (H_2.O) + (PbO.H_2SO_4Aq) = +88{,}60 \text{ cal.}$$

Nach der Formel von W. THOMSON müssen diese Reaktionen geben:

1	. .	0,81 Volt
2	. .	1,77 „
3	. .	0,96 „
4	. .	1,93 „

Nun ergiebt die direkte Bestimmung für die elektromotorische Kraft 1,9—2 Volt; es kann hiernach als festgestellt gelten, dafs im FAURE'schen Elemente die Hauptreaktion in der Sulfatation beider Elektroden besteht. Die Anwendung der hier mitgeteilten thermochemischen Methode hat besonders insofern ihre Bedeutung, als die reine chemische Methode stets Zweifel über die wahre Natur der Erscheinungen übrig läfst. (C. r. **100.** 1458—60. [8.*] Juni.)

4. Organische Chemie.

F. Bellamy, *Einwirkung einiger Metalle auf ein Gemenge von Acetylen und Luft.* Bringt man in das Rohr eines Bunsenbrenners von 15 mm Durchmesser und 12—15 cm Länge eine bis zur beginnenden Rotglut erhitzte Spirale aus Platin- oder Silberdraht und leitet durch das untere Rohr des Brenners Acetylen, so erfolgt sofort eine Detonation und Entzündung des Gases. Die Spirale wird hierbei selten glühend, und wenn es ja geschieht, so zeigt sich die Glut nur an einzelnen Punkten und verschwindet bald. Wendet man eine erhitzte Kupferdrahtspirale an, so beginnt diese zuerst zu glühen, bleibt mehrere Sekunden lang glühend und bringt schliefslich das Gasgemenge häufig zur Detonation. Eine Eisenspirale verhält sich ähnlich, aber das Glühen tritt ziemlich schwer ein. Wird sie stark rotglühend eingeführt, so erfolgt die Detonation sogleich. War sie nicht heifs genug, so bleibt sie dunkel.

Nimmt man statt Acetylen Wasserstoff, so wird die Platinspirale glühend und bewirkt sofort die Verbindung des Knallgases. Mit Kupfer- und Eisenspiralen dagegen wird keine Wirkung hervorgebracht. (C. r. **100.** 1460—61. [8.*] Juni.)

De Forcrand, *Über das Natriummethylat.* Die Lösung des Natriums in wasserfreiem Methylalkohol vollzieht sich ohne Entflammung des letzteren; aber da die Wärmeentwicklung gröfser, als beim Äthylalkohol, und auch die Flüchtigkeit des letzteren gröfser ist, so ist die Reaktion im ganzen weit lebhafter. Sie ist beendigt, sobald ein Äquivalent Natrium in 5 Äq. Alkohol gelöst ist, und geht selbst beim Erhitzen bis fast zum Sieden nicht weiter; die Metallstücke bedecken sich dann mit krystallinischen Krusten, welche den weiteren Angriff verhindern. Beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit.

In einem grofsen Überschusse von Methylalkohol ist die Lösung sehr rasch. Der Vf. hat die dabei entwickelte Wärmemenge gemessen, indem er 1 Äq. Natrium und 61 Äq. Alkohol anwendete nach der Gleichung:

$$Na \text{ fest} + 61\,C_2H_4O_2 \text{ flüssig} = C_2H_3NaO_2 \text{ gelöst in } 60\,C_2H_4O_2 + H \text{ Gas.}$$

Dieser Überschufs ist so grofs, dafs ein neuer Zusatz keinen weiteren thermischen Effekt hervorbringt, und die Resultate sind denen vergleichbar, welche der Vf. früher mit Äthylalkohol erhielt. Er fand bei +16° in zwei Versuchen:

$$+48{,}20 \text{ cal für } 1 \text{ Äq. } (23 \text{ g}) \text{ Na.}$$

Das Gewicht des gelösten Metalles wurde durch direkte Wägung bestimmt und durch

eine alkalimetrische Prüfung der Lösung, sowie durch die Messung des entwickelten Wasserstoffgases kontrolliert.

Das von Alkohol freie Natriummethylat $C_2H_3NaO_2$ wurde dargestellt, indem man die durch die Auflösung des Metalles erhaltene Lösung in einem Strome trocknen Wasserstoffgases auf 180—200° erhitzte. Der Versuch dauerte mehrere Stunden, bis kein Methylalkohol mehr entweicht. Das Produkt ist fest, weifs, perlmutterglänzend und sehr hygroskopisch. Es enthält immer einige Prozente Natriumhydrat. Seine Lösungswärme in 70 Tln. Wasser bei +16° ist +11,89 cal für 1 Äq. (54 g.)

Die Schwierigkeit, den überschüssigen Methylalkohol vollständig zu beseitigen, deutet auf die Existenz alkoholreicherer Methylate, ähnlich den polyalkoholigen, krystallisierten Äthylaten.

$$C_4H_5NaO_2.2C_4H_6O_2 \text{ und } C_4H_5NaO_2.3C_4H_6O_2.$$

Eine derartige Verbindung von der Formel $C_2H_3NaO_2.C_2H_4O_2$ hat der Vf. isoliert. Man erhält sie leicht, wenn man die krystallinische Masse, welche durch die Auflösung von Natrium in 5—6 Äq. Methylalkohol entsteht, einige Tage lang unter einer Glocke auf Platten von porösem Porzellan liegen läfst. Die Krystalle sind farblos, perlmutterglänzend und sehr Wasser anziehend; sie enthalten konstant eine kleine Menge Natriumhydrat.

Die Lösung dieser Verbindung in 100 Tln. Wasser bei +17° ergab −5,05 cal für 1 Äq. (86 g.)

Aus diesen Zahlen berechnet sich:

$C_2H_4O_2$ flüssig + NaO fest = $C_2H_3NaO_2$ fest + HO fest . .	+18,32 cal
$C_2H_4O_2$ flüssig + $NaHO_2$ fest = $C_2H_3NaO_2$ fest + H_2O_2 fest .	+ 1,32 „
$C_2H_4O_2$ flüssig + Na fest = $C_2H_3NaO_2$ fest + H Gas . .	+33,19 „
$C_2H_3NaO_2$ fest + n$C_2H_4O_2$ flüss. = $C_2H_3NaO_2$ gel. in n$C_2H_4O_2$	+15,01 „
$C_2H_3NaO_2$ fest + $C_2H_4O_2$ flüssig = $C_2H_3NaO_2.C_2H_4O_2$ fest .	+ 8,84 „
$2C_2H_4O_2$ flüssig + Na fest = $C_2H_3NaO_2.C_2H_4O_2$ fest + H Gas	+42,03 „.

Mit Äthylalkohol erhielt man für die vier ersten Reaktionen:

$$+ 17{,}35 \text{ cal}, + 0{,}25 \text{ cal}, + 32{,}13 \text{ cal}, + 12{,}40 \text{ cal},$$

und durch Auflösung des Metalles in einem grofsen Überschusse des Alkohols +44,70 cal.

Es ist am Orte, diese Zahlen mit denen zu vergleichen, welche man bei denselben Reaktionen mit Wasser erhält.

H_2O_2 flüssig + NaO fest = $NaHO_2$ fest + HO fest	+18,43 cal
H_2O_2 flüssig + Na fest = $NaHO_2$ fest + H Gas	+33,30 „
$NaHO_2$ fest + nH_2O_2 flüssig = $NaHO_2$ gelöst	+ 9,78 „
nH_2O_2 flüssig + Na fest = $NaHO_2$ gelöst + H Gas	+43,08 „.

Aus diesen Vergleichungen ergiebt sich:

1. Die Einwirkung von Natrium auf freies H_2O_2, oder auf das alkoholische H_2O_2 in $C_2H_3(H_2O_2)$ oder $C_4H_4(H_2O_2)$ ist fast identisch; und dasselbe gilt für die Einwirkung von wasserfreiem Natron auf H_2O_2, frei oder gebunden. Durch diese Vergleichung wird für den Äthylalkohol eine grofse Analogie (+17,35 und +18,43 . . . +32,13 und +33,30), und für den Methylalkohol eine vollkommene Identität (+18,32 und +18,43 . . . . +33,19 und +33,30) festgestellt.

Das Wassermolekül H_2O_2 dieser beiden Alkohole wirkt also auf Na und auf NaO ebenso, als wenn es frei wäre.

2. Bei Gegenwarrt eines Überschusses des Lösungsmittels sind die Zahlen für die Alkohole etwas höher (+44,70 cal und +48,20 cal, anstatt +43,08 cal für nH_2O_2 frei). Diese Differenz zeigt an, dafs die Dissociation der Alkoholate in einem grofsen Überschusse von Alkohol kleiner ist, als die Dissociation des Natriumhydrates $NaHO_2$ in überschüssigem Wasser. Sie erklärt sich durch die Existenz der polyalkoholigen Alkoholate. (C. r. **100**. 1500—2. [15.*] Juni.)

S. Cotton, *Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Chloralhydrat.* In weiterer Verfolgung seiner Untersuchungen über die Einwirkung der Metalle auf Chloralhydrat (S. 101) wurde der Vf. darauf geführt, die Einwirkung gewisser Oxyde zu untersuchen, und zwar besonders des roten Quecksilberoxydes, des Kaliumpermanganates und der Chromsäure.

1. *Das gelbe Quecksilberoxyd* zersetzt eine wässerige Lösung von Chloralhydrat mit grofser Leichtigkeit, indem es das letztere oxydiert, wobei Kohlensäure, Kohlenoxyd und Quecksilberoxychlorid entstehen. Die Reaktion beginnt bei 85°, und die Entwicklung der

Gase wird bei 90—95° tumultuös. Die Menge der Gase entspricht nahezu $^4/_5$ Kohlensäure und $^1/_5$ Kohlenoxyd.

2. *Rotes Quecksilberoxyd.* Mag dieses auf trocknem oder feuchtem Wege dargestellt sein, so verhält es sich dem Chloralhydrat gegenüber in gleicher Weise; es ist weit weniger aktiv, als das gelbe Oxyd. Seine Einwirkung beginnt bei 100°, und wenn die Zersetzung einmal begonnen hat, so setzt sie sich auch einige Grade unterhalb der ursprünglichen Anfangstemperatur fort. Die dabei auftretenden Gase bestehen ebenfalls aus Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Um die verschiedene Energie in der Einwirkung des gelben und roten Oxydes anschaulich zu machen, braucht man nur das Gemenge von Chloral und rotem Oxyd auf 85—90° zu erhitzen; in diesem Momente entwickelt sich kein Gas, setzt man aber gelbes Oxyd hinzu, so tritt die Entwicklung augenblicklich ein und geht bis zur Zersetzung des Oxydes, vorausgesetzt, dafs die ursprüngliche Temperatur erhalten bleibt. Das rote Oxyd erleidet hierbei keine Veränderung.

3. *Kaliumpermanganat.* Dieses oxydierende Salz veranlafst, wenn es auf Chloralhydrat bei Gegenwart von Wasser einwirkt, eine sehr komplexe Reaktion. Es entwickelt sich Chlor, Kohlensäure, Sauerstoff und Chloroform. Der Angriff beginnt in der Kälte und wird bei Steigerung der Temperatur sehr lebhaft.

Ist die Chlorallösung konzentriert und die Menge des Permanganates hinreichend, so erhitzt sich das Gemenge freiwillig. Die Reaktion scheint theoretisch in zwei Phasen zu verlaufen, welche aber in der Praxis gleichzeitig nebeneinander vor sich gehen. In der ersten Phase wird das Permanganat teilweise zu Manganat, welches in Lösung bleibt, und zu Dioxyd, welches sich abscheidet, reduziert. Es entwickelt sich Chlor, Sauerstoff und Kohlensäure; das Molekül des Chlorals ist vollständig zerstört. In der zweiten Phase wirkt das Kaliummanganat gleich, als wenn es nicht genug Energie hätte, um das Molekül des Chlorals zu verbrennen, es wirkt nur auf denjenigen Teil des Moleküls, welcher die Ameisensäure repräsentiert, und dadurch wird Chloroform ausgeschieden. Aus diesem Grunde entwickelt sich in dieser Phase der Reaktion kein Chlor, sondern ausschliefslich Chloroform, Sauerstoff und Kohlensäure, und zu gleicher Zeit scheidet sich Mangandioxyd ab.

Diese Erklärung findet ihre Begründung in der folgenden Thatsache: Wenn man gleiche Teile Permanganat und Chloral anwendet und die Flüssigkeit, sobald die Chlorentwicklung aufhört und die Chloroformentwicklung beginnt, zur Abscheidung des Mangandioxydes filtriert, so ist in dem Filtrate eine reichliche Menge Kaliummanganat gelöst. Setzt man zu diesem eine neue Menge Chloralhydrat und erhitzt, so geht bei der Destillation nur Chloroform und die oben erwähnten Gase über, aber keine Spur von Chlor; zugleich scheidet sich eine neue Menge Mangansuperoxyd aus.

4. *Chromsäure.* Wird an der Luft zerstofsene Chromsäure auf krystallisiertes Chloralhydrat gegossen, so tritt unter Temperaturerhöhung eine sehr lebhafte Reaktion ein, und es entwickelt sich wie beim Quecksilberoxyd Kohlensäure und Kohlenoxyd. In wässeriger Lösung wirkt die Kohlensäure nicht auf das Chloralhydrat in der Kälte ein, in der Wärme treten ebenfalls Kohlensäure und Kohlenoxyd auf.

Es erschien von Interesse, die Einwirkung derselben Oxydationsmittel auch auf diejenigen Körper zu versuchen, welche das substituierte Methanmolekül enthalten, nämlich auf das Chloroform, das Bromoform und das Jodoform. Hierbei zeigten sich aber bestimmte Verschiedenheiten. Das gelbe Quecksilberoxyd greift weder das Chloroform noch das Bromoform in wahrnehmbarer Weise an, selbst nicht, wenn man in geschlossenen Röhren arbeitet und diese 24 Stunden lang in heifsem Wasser erhitzt. Das Jodoform dagegen wird mit der gröfsten Leichtigkeit zersetzt unter Entwicklung von fast reinem Kohlenoxyd, welches nur mit Spuren Kohlensäure gemischt ist. Das Kaliumpermanganat und die Chromsäure wirken nur in sehr ungenügender Weise oxydierend auf die genannten drei Körper und entwickeln keine Gase. (Bull. Par. **43**. 420—23. 5. Mai.)

Peter Griess und **G. H. Harrow**, *Über die Gegenwart von Cholin im Hopfen.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 298—300. Mai: C.-Bl. 1885. 328.)

A. Müller, *Über die Einwirkung von Kohlensäure auf Chlorkalium bei Gegenwart von Carbonaten verschiedener Amine.* (Bull. Par. **43**. 578—83. Juni.)

L. Henry, *Über die Flüchtigkeit der gechlorten Nitrile.* Die Nachbarschaft des an den Kohlenstoff gebundenen Chlors und Stickstoffes in den organischen Verbindungen übt einen beträchtlichen Einfluſs auf die Flüchtigkeit derselben aus. Dies läfst sich durch das Verhalten der gechlorten Nitrile zeigen. Man weifs, dafs die Ersetzung von H durch Cl in einem Kohlenwasserstoffe eine Erhöhung des Siedepunktes bewirkt; dasselbe, und zwar noch im stärkeren Mafse, wird durch die Ersetzung von Wasserstoff durch Stick-

stoff bewirkt, und besonders, um nur den einfachsten Fall zu zitieren, durch Ersetzung von H_3 durch N in einem Kerne $-CH_3$. Nun aber ist die Verminderung der Flüchtigkeit der Kohlenwasserstoffe infolge dieser Substitutionen weit geringer, wenn diese zugleich in einem und demselben Molekül, also nahe bei einander, stattfinden. Der verflüchtigende Einfluſs dieser Nachbarschaft erreicht sein Maximum, wenn letztere am gröſsten ist, d. h. wenn die Radikale Cl und N an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind; dieser Umstand ist bis jetzt nur für die Derivate des Methans konstatiert. Das Chlorcyan ist in dieser Beziehung ein Körper von höchstem Interesse.

	Siedep.	Differ.
H_4C	$-164°$	$+141$
H_3C-Cl	$-23°$	
$NC-H$	$+26{,}5°$	-9
$NC-Cl$	$+15{,}5°$	
H_4C	$-164°$	$+190{,}5$
$NH-CH$	$+26{,}5°$	
H_3C-Cl	$-23°$	$+38{,}5$.
$NC-Cl$	$+15{,}5°$	

Jener Einfluſs ist, obgleich in geringerem Maſse, noch wahrnehmbar, wenn die Radikale Cl und N an verschiedene Kohlenstoffatome, welche aber in unmittelbarer Verbindung miteinander stehen, verbunden sind. Dies läſst sich aus den Derivaten des Äthans und Propans erkennen.

a. Derivate mit C_2.

	Siedep.		Differ.
H_3C-CH_3 (mindestens)	$-100°$	mindestens	$+112°$
H_3CH-C_2Cl „	$+12°$		
$NC-CH_3$ „	$+82°$		$+42°$
$NC-CH_2Cl$ „	$+124°$		
H_3C-CH_3 (höchstens)	$-100°$		$+182°$
H_3C-CN „	$+82°$		
ClH_2C-CH_3 „	$+12°$		$+112°$.
ClH_2C-CN „	$+124°$		

b. Derivate mit C_3.

	Siedep.		Differ.
$CH_3-CH_2-CH_3$ (unter)	$-17°$	mindestens	$+54°$
$CH_3-CHCl-CH_3$ „	$+37°$		
CH_3-CH_2-CN „	$+97°$		$+24°$
$CH_3-CHCl-CN$ „	$+121°$		
$CH_3-CH_2-CH_3$	$-17°$	mindestens	$+114°$
CH_3-CH_2-CN „	$+97°$		
$CH_3-CHCl-CH_3$ „	$+37°$		$+84°$.
$CH_3-CHCl-CN$ „	$+121°$		

Man sieht hieraus, daſs die Substitution von Cl für H in $-CH_3$ des Äthans und in $=CH_2$ des Propans eine weit beträchtlichere Erhöhung des Siedepunktes bewirkt, wenn sie in den intakten Kohlenwasserstoffen CH_3-CH_3 und $CH_2-CH_2-CH_2$ stattfindet, als in den entsprechenden Nitrilen CH_3-CN und CH_2-CH_2-CN. Dasselbe gilt für die Ersetzung von H_3 durch N; die Erhöhung des Siedepunktes ist viel bedeutender, wenn diese Substitution in den Kohlenwasserstoffen selbst, als in den gechlorten Derivaten derselben, CH_3-CH_2Cl und $CH_3-CHCl-CH_3$, stattfindet. Dieser Einfluſs hört vollständig oder nahezu vollständig auf, wenn die aktiven Kerne $-CN$ und $\equiv CCl$ voneinander durch einen intermediären Kern, $=CH_2$, getrennt sind. Dies läſst sich mittels der primären Derivate des Propans darthun:

	Siedep.	Differ.
$CH_3-CH_2-CH_3$ (unter)	$-17°$	mindestens $+114°$
CH_3-CH_2-CN „	$+97°$	
$CH_3-CH_2-CH_2Cl$ „	$+44-46°$	$+130°$
$CN-CH_2-CH_2Cl$ „	$+176°$	
$CH_3-CH_2-CH_3$ (über)	$-17°$	$+63°$
CH_3-CH_2-CCl „	$+44-46°$	
$CN-CH_2-CH_3$ „	$+97°$	$+79°$.
$CN-CH_2-CH_2Cl$ „	$+176°$	

Hieraus ergiebt sich, dafs die Vertretung von H_3 durch N eine nahezu gleiche Verminderung der Flüchtigkeit bewirkt, mag sie in dem Propan selbst oder in dem primären Monochlorpropan $CH_3-CH_2-CH_2Cl$ stattfinden.

Dasselbe gilt für die Substitution von Cl für H in dem Kerne $-CH_3$; die Verminderung der Flüchtigkeit, welche durch diese Substitution bewirkt wird, ist annähernd von derselben Ordnung, mag sie in dem Propan oder in dem Propionitril stattfinden.

Schliefslich weist der Vf. auf die bedeutende Differenz in der Flüchtigkeit hin, welche zwischen den primären und sekundären Nitrilen einerseits und den entsprechenden zwei Propylchloriden stattfindet.

	Siedep.	Diff.
$CN-CHCl-CH_3$	$+121°$	$+55°$
$CN-CH_2-CH_2Cl$	$+176°$	
$CH_3-CHCl-CH_3$	$+37°$	$+7-9°$.
$CH_3-CH_2-CH_2Cl$	$+44-46°$	

Ebenso zeigt sich eine grofse Differenz in der Verminderung der Flüchtigkeit, welche durch Einschaltung eines Kernes $=CH_2$ in dem Molekül der beiden entsprechenden Gruppen mit C_2, nämlich dem Äthylchlorid und dem Monochloracetonitril bewirkt wird:

	Siedep.	Differ.
CH_3-CH_2Cl	$+12°$	$+32-34°$
$CH_3-CH_2-CH_2Cl$	$+44-46°$	
$NC-CH_2Cl$	$+124°$	$+52°$.
$NC-CH_2-CH_2Cl$	$+176°$	

Durch diese Vergleichungen wird der Einfluſs evident, welchen die Nachbarschaft von Stickstoff und Chlor auf die Flüchtigkeit der Verbindungen ausübt.

Das primäre Chlorpropionitril $CN-CH_2-CH_2Cl$, von dem oben die Rede ist, entsteht durch Einwirkung von PCl_5 auf das primäre Laktonitril $CN-CH_2-CH_2(OH.)$ (C. r. **100**. 1502—5. [15.*] Juni.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Eduard Buchner, *Über den Einfluſs des Sauerstoffes auf Gärungen.* Bei der Kritik der PASTEUR'schen Versuche kommt Vf. zu dem Ergebnisse, dafs die Versuche PASTEUR'S mit Sprofshefe nicht als Beweis für die Sauerstoffentziehungstheorie gelten können, und dafs beim Vergleiche der Angaben dieses Forschers über den Einfluſs des Sauerstoffes auf Spaltpilzgärungen mit den Resultaten, welche der Vf. gewonnen hat, die Deutung der Beobachtungen des ersteren als nicht zulässig erscheinen muſs.

Die Versuche über Spaltpilzgärungen wurden angestellt mit einer Gärflüssigkeit, welche 5 p. c. Glycerin, 0,5 p. c. Fleischextrakt nebst 2 g Calciumcarbonat pro 200 ccm Lösung enthielt. Sie wurde mit Sauerstoff oder Wasserstoff gesättigt und dann mit einer Reinkultur des Bacterium Fitz infiziert. Es stellte sich bei diesen Versuchen heraus, dafs die Vermehrung des Bacterium Fitz durch die Anwesenheit freien Sauerstoffes ganz wesentlich begünstigt wird. Bei gleich grofser Aussaat wird in der nämlichen Zeit mehr Glycerin vergoren, wenn Sauerstoff vorhanden ist, als ohne denselben. Die Bildung von Kohlensäure, welche das Mafs für sämtliche Oxydationsvorgänge abgiebt, bleibt im Verhältnisse zum vergorenen Glycerin annähernd gleich grofs, wenn Sauerstoff oder Wasserstoff zugeleitet wird. Die Gärthätigkeit, berechnet auf den einzelnen Pilz, ist bei Anwesenheit freien Sauerstoffes geringer, als bei Abwesenheit desselben. Für Sprofshefe hat NÄGELI bei Ausschluſs der Vermehrung die Erhöhung der Gärthätigkeit der einzelnen

Zelle nachgewiesen. Es ist kaum zu bezweifeln, dafs es sich bei Spaltpilzen ebenso verhält. (Ztschr. f. physiol. Chem. **9**. 380—415. 9. Febr. [20. Mai.] München.)

E. Schulze und **E. Bosshard**, *Zur Kenntnis des Vorkommens von Allantoin, Asparagin, Hypoxanthin und Guanin in den Pflanzen.* Neben Asparagin war schon früher in einzelnen Pflanzen, z. B. der Platane (platanus orientalis) Allantoin gefunden worden, und erschien es von Interesse, zu prüfen, ob das Vorkommen dieser letzteren Verbindung im Pflanzenorganismus ein vereinzeltes, etwa nur auf die Platanen beschränktes sei, oder ob auch andere Pflanzen diesen Stoff enthalten.

Bei der Auffindung von Asparagin und Allantoin wurde folgendes Verfahren angewendet.

Die Sprossen wurden zerkleinert, dann mit heifsem Wasser extrahiert, die Extrakte mit Bleiessig gefällt, und zu den Filtraten der Bleiniederschläge eine wässerige Lösung von Merkurinitrat hinzugefügt. Die durch dieses Reagens hervorgebrachten weifsen Niederschläge wurden nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit kaltem Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt; die von Quecksilbersulfid abfiltrierten wässerigen Flüssigkeiten neutralisierte man mit Ammoniak und dunstete sie bei gelinder Wärme auf ein geringes Volum ein; nach einiger Zeit lieferten sie Krystallisationen, welche stets der Hauptsache nach aus Asparagin bestanden.

Um diese Krystalle auf Allantoin zu prüfen, erwies sich das Verhalten des letzteren zu Silbernitrat und Ammoniak als nicht verwertbar. Es hindert nämlich die Gegenwart von Asparagin bis zu gewissem Grade die Ausfällung des Allantoins durch die beiden Reagenzien. Dagegen gelingt es, Allantoin vom Asparagin durch Kupferoxydhydrat zu trennen, welches mit dem letzteren eine schwer lösliche Kupferverbindung liefert. Man bringt das Asparaginkupfer auf ein Filter, wäscht mit heifsem Wasser aus, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Kupfer und dunstet es sodann auf ein geringes Volum ein. Ist Allantoin vorhanden, so krystallisiert es aus, während die noch in der Flüssigkeit vorhandene geringe Asparaginmenge in Lösung bleibt.

Die Krystalle des Allantoins und des Asparagins unterscheiden sich sowohl durch ihre Form als auch durch ihr Verhalten bei 100°, bei welcher Temperatur letztere Verbindung unter Verlust des Krystallwassers weifs und undurchsichtig wird, während die Allantoinkrystalle sich nicht ändern. Aufserdem giebt es noch andere, in der Abhandlung angeführte Merkmale, die eine Unterscheidung der beiden Körper zulassen.

Aufser in den Platanensprossen wurde noch in den jungen Sprossen von Acer pseudoplatanus und Acer campestre Allantoin neben Asparagin nachgewiesen, und zwar in 1 kg der ersteren 0,5 g Allantoin neben 5 g Asparagin. Ein negatives Resultat lieferte die Prüfung auf Allantoin in den Sprossen von Betula alba, Fagus silvatica, Tilia parvifolia, Populus nigra und Vitis vinifera; alle diese Objekte enthielten Asparagin, aber kein Allantoin. Dagegen wurde bei Verarbeitung von Rinden von Aesculus hipocastanum und Acer pseudoplatanus Allantoin erhalten; die Rinde der Platanenzweige enthielt aber nur Asparagin.

In den Extrakten, welche aus den Rinden der Zweige von Eichen, Eschen und Linden dargestellt wurden, war weder Allantoin noch Asparagin nachweisbar. In Keimpflanzen — Lupinen- und Kürbiskeimlingen — gelang es gleichfalls nicht, Allantoin zu isolieren. Von dem oberirdischen Teile junger, frisch vom Felde genommener Gras-, Hafer- und Rotkleepflanzen enthielten nur diejenigen von jungem Rotklee geringe Mengen Asparagin, dagegen wurde aus Hafer und Gras kein Asparagin gewonnen. Ganz anders war das Resultat, als Pflanzen der gleichen Art untersucht wurden, welche mit den abgeschnittenen Stengeln in Wasser gesteckt, etwa eine Woche lang in einem dunklen Zimmer vegetiert hatten. Die daraus dargestellten wässerigen Extrakte gaben nur (nach Beseitigung der durch Bleiessig fällbaren Substanzen) sehr starke Niederschläge mit Merkurinitrat, und bei Verarbeitung dieser Niederschläge wurden in allen Fällen beträchtliche Krystallisationen von Asparagin erhalten.

Auf den von BORODIN (Botan. Ztg. 1878. 802) ausgesprochenen Anschauungen fufsend, würde man anzunehmen haben, dafs in den in Wasser kultivierten Pflanzen Zerfall von Eiweifsstoffen stattfand, und dafs die dabei entstehenden stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukte nicht zu Eiweifs regeneriert werden konnten, weil an den dazu nötigen stickstofffreien Stoffen bald Mangel eintrat; unter diesen Umständen erfolgte Anhäufung von Asparagin und ähnlichen Produkten.

Hypoxanthin, Xanthin und Guanin fanden die Vff. in jungen Kartoffelknollen, in Zuckerrüben, in den Sprossen des Ahorns und der Platane, in der Rinde von Platanenzweigen, in Lupinen- und Kürbiskeimlingen, endlich in jungem Grase, jungem Rotklee, jungen Hafer- und Wickenpflanzen. Dafs jene Stoffe zum Teil in den untersuchten Objekten nicht präformiert waren, sondern erst während der Darstellung der Extrakte sich

gebildet hatten, muſs als möglich bezeichnet werden; denn nach den Untersuchungen Kossel's kann ja schon beim Erhitzen mit Wasser partielle Zersetzung der Nucleïne stattfinden.

Bei Aufsuchung stickstoffreicher Basen in den Pflanzen kann die Ausfällung derselben durch Merkurinitrat aus den zuvor mittels Bleisalzlösung gereinigten wässerigen Extrakten empfohlen werden. Vff. haben mittels des genannten Fällungsmittels auch noch neue, bisher nicht bekannte Pflanzenbestandteile zur Abscheidung gebracht; aus den Quecksilberniederschlägen, welche in den wässerigen Extrakten aus jungen Wicken- und Rotkleepflanzen erhalten wurden, gewannen dieselben einen stickstoffreichen Körper, welcher anfangs amorph war, bei Wiederauflösen in Wasser aber krystallinische Form annahm und beim Erhitzen mit Salzsäure Guanin lieferte. Es ist demnach nicht unwahrscheinlich, daſs ein Teil des Guanins, welches in den wässerigen Extrakten vieler Pflanzen vorgefunden wurde, aus jenem stickstofffreien Körper sich gebildet hat. (Ztschr. physiol. Chem. **9**. 420—44. 7. März. [20. Mai.] Zürich.)

G. Tammann, *Über die Schicksale des Schwefels beim Keimen der Erbsen.* Bei der Keimung, sei es im Hellen oder bei Lichtabschluſs, zerfallen die schwefelhaltigen organischen Verbindungen, und wird der Schwefel derselben, wie im tierischen Organismus, zu Schwefelsäure oxydiert. Die etioliert gekeimten Erbsen enthalten nur Spuren von Ätherschwefelsäuren, Erbsen, welche bei Tageslicht keimten und ergrünten, also auch schon ihre synthetische Thätigkeit begonnen hatten, enthielten bedeutend gröſsere Mengen Ätherschwefelsäure.

In den Schoten der Erbsen waren Ätherschwefelsäuren nicht nachzuweisen. Es wird noch bemerkt, daſs auch der Gehalt der Erbsen an Phosphorsäure bei den etiolierten Keimlingen zunimmt, nicht, wie Kellner angiebt, abnimmt. (Ztschr. f. physiol. Chem. **9**. 416—19. Dorpat.)

A. Tichomiroff, *Chemische Studien über die Entwicklung der Insekteneier.* Aus den angestellten Untersuchungen resultieren folgende Schlüsse:

1. Das Chorion des Insekteneies enthält kein Chitin, es besteht aus einer eigentümlichen schwefelhaltigen Substanz (dem Chorionin).
2. Die Eier verlieren während ihrer Entwicklung mehr als 10 p. c. ihres Gesamtgewichtes.
3. Die entwickelten Eier sind ärmer an Wasser, als die überwinternden.
4. Bei der Entwicklung verlieren die Eier einen Teil ihrer Trockensubstanz.
5. Die tägliche Gewichtsabnahme der Eier geht proportional der morphologischen Differenzierung.
6. Während der Entwicklung verlieren die Eier an unlöslichen Eiweiſskörpern, Glykogen, Fett und Cholesterin, gewinnen aber an Lecithin und Peptonen.

Die Untersuchungen wurden mit den Eiern des Seidenspinners, Bombyx mori L., ausgeführt. Bei ausgekrochenen Räupchen wurde ein in salzsaurer Lösung peptonisierendes Ferment nachgewiesen. (Ztschr. physiol. Chem. **9**. 518—32. 15. April. [20. Mai.] Chem. Abteil. des physiol. Institt. Berlin.)

Herm. Ad. Landwehr, *Zur Lehre von der Absorption des Fettes.* (Ztschr. physiol. Chem. **9**. 361—79. 30. Jan. [20. Mai.] Physiolog. chem. Institt. Straſsburg.)

Hans Leo, *Fettbildung und Fetttransport bei Phosphorintoxikation.* Die Resultate der Arbeit faſst Vf. in folgenden Sätzen zusammen:

1. Unter dem Einflusse der Phosphorintoxikation kann eine Bildung von Fett stattfinden.
2. Es geht dabei aufserdem ein Transport und Ablagerung von Fett in die Leber, Fettinfiltration derselben, vor sich, und
3. Zeigte es sich, daſs das Lecithin von den bei der Phosphorvergiftung und auch sonst im hungernden Tierkörper sich abspielenden Umsetzungsvorgängen unbeeinfluſst bleibt. (Ztschr. physiol. Chem. **9**. 467—90. 1. April. [20. Mai.] Chem. Abteil. des physiol. Institt. Berlin.)

Kleine Mitteilungen.

Über flüssige Kohlensäure, von H. Herberts. Vortrag, gehalten im Bergischen Bezirksverein am 12. Febr. 1885. (Forts.) Die Versandtgefäße, in der Regel 8 kg netto enthaltend, sind aus Schmiedeeisen oder Stahl hergestellt und werden vor dem Gebrauche auf 250 Atmosphären abgedrückt; denn:

bei 0° C. übt die flüssige Kohlensäure einen Druck aus von 36 Atm.
bei 10° C. „ „ „ „ 46 „
bei 30° C. „ „ „ „ 78 „.

Der Vortragende teilt mit, daß er mehrere Patente genommen hat, um Kohlensäure sehr vorteilhaft darzustellen, und ist der Ansicht, daß, wenn solche erst an vielen Orten gemacht wird, der Preis selbst bei lohnendem Verdienste wesentlich ermäßigt werden könnte.

Die Ursache der gegenwärtig hohen Preise liegt darin, daß die Fabrikation seither fast ohne Konkurrenz betrieben wird, und daß der Fabrikant ein großes Kapital in den Kohlensäureflaschen stecken hat, weil er an den meisten größeren Plätzen Lager unterhalten muß. Auch dadurch wird die Ware sehr verteuert, daß sie nicht waggonweise verschickt wird, und spielt die Stückgutfracht für Hin- und Rücksendung bei den großen Entfernungen und bei dem großen Gewichte der Gefäße eine nicht unbedeutende Rolle. Diese Übelstände werden indessen zum großen Teil in Wegfall kommen, wenn flüssige Kohlensäure erst in jeder größeren Stadt dargestellt wird, was wohl in nicht gar zu langer Zeit eintreten dürfte. Der Vortragende ist überzeugt, daß, wenn der Preis erst 1 M. für 1 kg betragen wird, sämtliche Wirte dazu übergehen werden, ihr Bier mittels flüssiger Kohlensäure zu verzapfen.

8 kg flüssiger Kohlensäure entsprechen etwa 4000 l gasförmiger Kohlensäure; es hat sich herausgestellt, daß man hiermit etwa 2000 l Bier verzapfen kann. Die Kosten werden also bei einem Preise von 1 M. für 1 kg 40 Pf. für 1 hl Bier betragen. Diese geringen Kosten werden indessen schon dadurch gedeckt, daß das letzte Glas des mit flüssiger Kohlensäure verzapften Bieres ebenso gut, wenn nicht besser schmeckt, als das erste, und daß auch bei längerem Stehen des angesteckten Fasses die Güte des Bieres eher zu- als abnimmt.

Bei Luftdruck ist das Gegenteil der Fall, wie leicht erklärlich; denn wie oft wird sogar schlechte, gesundheitswidrige, möglicherweise mit schädlichen Pilzen erfüllte Luft dem Biere zugeführt. Selbst vollständig reine Luft wirkt schädigend auf das Bier, denn durch deren Zusammenpressung wird Wärme erzeugt, welche sich dem Biere mitteilt; außerdem verdrängt die Luft einen Teil der im Biere befindlichen Kohlensäure durch Verwandlung in Essigsäure. Dagegen entsteht durch die Vergasung der Kohlensäure Kälte, welche sich dem Biere zum Teil mitteilt, und außerdem nimmt das Bier noch einen Teil der Kohlensäure auf.

Es ist daher nicht unmöglich, daß die bis jetzt bestehenden Vorrichtungen, um mittels Luftdruckes Bier zu verzapfen, vom Standpunkte der Gesundheitspflege aus gänzlich verboten werden, daß möglicherweise eine Polizeiverordnung erlassen wird, wonach nur mittels flüssiger Kohlensäure Bier verzapft werden darf. Eine solche Vorschrift wird auch im Interesse der Bierbrauereien liegen, damit ihnen nicht die Folgen schlechter Behandlung des Bieres zur Last fallen, und es sind einige derselben bereits dazu übergegangen, den Wirten eine die Kosten der flüssigen Kohlensäure deckende Preisermäßigung bei Anwendung derselben zu bewilligen.

Eine zweite Benutzung ist diejenige bei Dampffeuerspritzen zur Erzeugung des erforderlichen Druckes so lange, bis genügender Dampfdruck erreicht sei.

Ferner verwendet die Firma Fr. Krupp in Essen flüssige Kohlensäure zum Verdichten von Stahl und anderen Metallen, indem sie den Druck auf die flüssige Metallmasse wirken läßt; außerdem erzeugt diese Firma mittels flüssiger Kohlensäure ganz bedeutende Mengen Eis.

Man benutzt die flüssige Kohlensäure auch noch zum Torpedobetriebe. Ferner hat man versucht, mittels flüssiger Kohlensäure gesunkene Schiffe zu heben, und wenn man heute auch noch von keinem großen Erfolge sprechen kann, so ist solcher doch zu erwarten.

Rund um das gesunkene Schiff herum wird ein hohler, luft- und wasserdichter Ring aus starkem Gewebe angebracht; in demselben läßt man, nachdem er genügend befestigt, flüssige Kohlensäure vergasen. Der Ring wird so groß gewählt, daß er, mit gasförmiger Kohlensäure gefüllt, das Schiff mit an die Oberfläche bringt, was durch Berechnung leicht festzustellen ist. Das gehobene Schiff wird durch ein anderes Schiff in Sicherheit gebracht.

Man hat ferner flüssige Kohlensäure sowohl mit Wasser vermischt, als auch im gasförmigen Zustande ohne Wasser zu Feuerlöschzwecken benutzt, z. B. in Extinkteuren, und wird sie auch zu diesem Zwecke eine bedeutende Rolle spielen, wenn sie erst billiger geworden ist.

Sodann eignet sich flüssige Kohlensäure vorzüglich zur Herstellung von Mineralwasser, so daß die Kosten dafür $^1/_4$ Pf. für eine Flasche betragen. Der Vortragende ist der Ansicht, daß

die Wirte, wenn sie erst dazu übergegangen sein werden, mit flüssiger Kohlensäure ihr Bier zu verzapfen, sich das Mineralwasser ebenfalls selbst herstellen werden, denn es ist leicht möglich, innerhalb zehn Minuten 400 Flaschen fertig zu stellen. Auch an Eis werden die Wirte sparen, denn die durch Vergasung der Kohlensäure entstehende Kälte kann durch geeignete Vorrichtungen zum Abkühlen des Bieres benutzt werden.

Hiermit schliefst der Vortragende den ersten Teil seines Vortrages und geht zu dem zweiten Teile desselben über, indem er die ihm patentierten neuen Verfahren und Apparate zur Herstellung der flüssigen Kohlensäure bespricht.

Das Patent Nr. 28769 bezieht sich auf die Darstellung von Glaubersalz und Kohlensäure aus sauren Sulfaten, resp. Disulfaten, welche Stoffe bei der Fabrikation von Schwefelsäure und hauptsächlich von Salpetersäure in bedeutenden Mengen als Nebenprodukte gewonnen werden.

Das Disulfat besteht aus etwa 70 p. schwefelsaurem Natron und etwa 25—30 p. c. freier Schwefelsäure, und wird dieser Stoff seither fast ausschliefslich in den nach dem Le Blanc'schen Verfahren arbeitenden Sodafabriken verbraucht. Durch die immer mehr sich ausdehnende Ammoniaksodafabrikation und durch die billigen Preise dieser Soda sind die Preise für saures Sulfat, resp. Disulfat, ebenfalls sehr zurückgegangen, so dafs diese Stoffe sehr billig zu haben sind.

Den ihm patentierten Apparat beschreibt der Vortragende wie folgt:

In einem mit Blei ausgefütterten Behälter befindet sich eine Lösung des Disulfates, welches mittels einer Pumpe in einen mit Bleiausfütterung und Rührwerk versehenen, luftdicht verschlossenen Kessel hineingepumpt wird. Nachdem der Rührwerkskessel stark zur Hälfte gefüllt ist, wird aus einem zweiten Behälter eine entsprechende Menge von in Wasser verteiltem kohlensauren Kalk oder eine andere Kohlensäureverbindung mittels Pumpe nach und nach in denselben Kessel gedrückt und das Rührwerk in Betrieb gesetzt. Die sich hierbei entwickelnde Kohlensäure passiert zwei mit Schwefelsäure oder Chlorcalciumlösung gefüllte Waschgefäfse und strömt dann zum Gasometer, um entweder direkt verwertet oder zu flüssiger Kohlensäure verdichtet zu werden. Ist sämtliche Kohlensäure aus den in dem Rührwerkskessel enthaltenen Stoffen ausgetrieben, resp. sämtliche freie Schwefelsäure des Disulfates gebunden, so wird mittels gespannter Kohlensäure die übrig bleibende Flüssigkeit durch einen Filtrierapparat gedrückt, um hier das schwefelsaure Natron von dem schwefelsauren Kalk zu trennen. Hierauf wird der Kessel wieder mit Disulfatlösung gefüllt, und das Verfahren beginnt von neuem.

Die schwefelsauren Natronlösungen werden auf krystallisiertes oder kalziniertes Glaubersalz verarbeitet, und man hat für den gefällten schwefelsauren Kalk ebenfalls genügend Absatz. Der Vortragende schlägt noch vor, zu dieser Fabrikation den kohlensauren Kalk, welcher als Nebenprodukt bei der Ätznatron- oder Ätzkalifabrikation gewonnen wird, zu verwenden.

Die Hauptvorzüge dieses Apparates und Verfahrens liegen nach Ansicht des Vortragenden in der Billigkeit der benötigten Materialien und der Möglichkeit der Anwendung in jeder gröfseren Stadt. Aus der Versammlung heraus wird die Frage gestellt, ob es nicht vorteilhafter ist, direkt mit käuflicher Schwefelsäure zu arbeiten, als mit Disulfat, welches doch nur 25—30 p. c. freie Schwefelsäure enthält, und ob es nicht zweckmäfsig ist, anstatt kohlensauren Kalkes kohlensaure Magnesia anzuwenden, weil man alsdann gar keinen Niederschlag erhält, und schwefelsaure Magnesia in Verbindung mit schwefelsaurem Natron ja in neuerer Zeit zur Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid verbraucht wird, letzteres Fabrikat ein bedeutender Handelsartikel geworden ist.

Der Vortragende verneint die erste Frage, und zwar, weil es ihm nach seinem Verfahren möglich, aus einem billigen, sauren schwefelsauren Natron ein wertvolleres, neutrales schwefelsaures Natron zu fabrizieren, so dafs die Kohlensäure ganz und gar als Nebenprodukt angesehen werden kann. Was die kohlensauren Magnesien betrifft, so kann er solche nach seinem Patent ebenfalls anwenden; es ist daher sehr gut möglich, dafs nach dieser Richtung hin eine weitere lohnende Fabrikation, nämlich die des Schwefelsäureanhydrids, damit verbunden werden kann.

Eine zweite Erfindung des Vortragenden bezieht sich auf die Darstellung von zum Teil mit Luft vermengter und zum Teil völlig luftfreier und reiner Kohlensäure aus unreinem oder rohem doppeltkohlensauren Natron oder doppeltkohlensauren Kali. Der betreffende Apparat besteht zur Hauptsache aus fünf übereinander angeordneten, derart mittels Stutzen verbundenen wagerechten Kesseln, dafs durch die in dem Inneren derselben wirkenden Rührwerke das Dicarbonat immer dem zunächst tiefer liegenden Kessel zugeführt wird. Die beiden unteren Kessel sind mit Dampfmantel oder direkter Heizung versehen. Durch einen im obersten Kessel angebrachten, dicht bis zum Boden reichenden Fülltrichter wird ununterbrochen das Dicarbonat zugeführt, wobei darauf zu achten ist, dafs der Trichter stets voll gehalten wird, um möglichst wenig Luft in das Innere der Kessel gelangen zu lassen.

Kommt das Dicarbonat auf seinem Wege durch die Batterie schliefslich in die unteren Kessel, so wird durch die Wärme ein Atom Kohlensäure ausgetrieben, während das entstehende, einfach kohlensaure Salz aus dem letzteren Kessel unten abgezogen wird. Die Kohlensäure füllt die beiden unteren Kessel nach kurzer Zeit ganz und verdrängt die dem Dicarbonat von oben mitgeführte Luft in den oberen Kessel. Es wird also nach einer kurzen Betriebszeit in den un-

teren beiden Kesseln sich luftfreie, oben dagegen mit Luft vermengte Kohlensäure befinden. Die luftfreie Kohlensäure wird von dem höchsten der beiden unteren Kessel abgezogen und durch Waschgefäfse dem Gasbehälter zugeführt. Die mit Luft vermischte Kohlensäure wird dagegen von dem obersten Kessel abgeführt und als solche zur Fabrikation von Kohlensäurepräparaten benutzt, wobei Luft nicht hinderlich ist.

Der vorstehend beschriebene, ununterbrochen wirkende Apparat ist nach Ansicht des Vortragenden besonders wichtig für Ammoniaksodafabriken, welche auf diese Art ebenfalls flüssige Kohlensäure vorteilhaft darzustellen in der Lage sind, und welche die mit Luft vermengte Kohlensäure stets wieder zur Fabrikation des Dicarbonates benutzen können.

H. HERBERTS bespricht sodann noch die „Anwendung der flüssigen Kohlensäure als Betriebskraft bei Pferdebahnen, lenkbaren Luftballons etc." Es liegt der Gedanke nahe, die flüssige Kohlensäure, welche eine so bedeutende Arbeitsfähigkeit auf einen kleinen Raum konzentriert, auch zum Betriebe von Motoren zu verwenden. Bisher hat der hohe Preis derselben die dahin zielenden Versuche als aussichtslos erscheinen lassen.

Wenn aber mittels der soeben erläuterten Fabrikation die Kohlensäure eine wesentlich billigere geworden, so wird sie jedenfalls den Dampf an vielen Stellen verdrängen. Besonders geeignet ist sie zum Betriebe von Pferdebahnen und für unterirdischen Betrieb, da die mit flüssiger Kohlensäure betriebenen Maschinen im Gegensatze zu den mit Dampf gespeisten weder Rauch noch Dampf ausstofsen.

Der Vortragende beschreibt die Einrichtung einer solchen Kohlensäurelokomotive, wofür er ebenfalls die Patente erwirkt hat. Aus der Flasche mit flüssiger Kohlensäure strömt dieselbe durch ein Schlangenrohr, welches in einem mit Chlorcalciumlösung gefüllten Behälter liegt, tritt hierauf in die doppelte Wendung eines mit einfach kohlensaurem Natron oder Kali gefüllten, mit einem Rührwerke versehenen Kessels, und endlich von hier in den Schieberkasten des Motors. Die gebrauchte Kohlensäure strömt in das Innere des Kessels. (Schlufs folgt.)

Inhalt: Bellamy, F., Einwirk. v. Metallen auf Gemenge v. Acetylen u. Luft 551. — Buchner, E., Einfluſs d. Sauerstoffes auf Gärungen 555. — Cotton, S., Einwirk. von Oxydationsmitteln auf Chloralhydrat 552. — Fock, A., Thermoregulator 548. — Forcrand, de, Natriummethylat 551. — Griess, P., und G. H. Harrow, Cholin im Hopfen 553. — Henry, L., Flüchtigkeit der geohlorten Nitrile 553. — Herberts, H., Flüssige Kohlensäure 558. — Kalecsinszky, A., Neue Apparate für chemische Laboratorien 545. — Landwehr. H. A., Resorption des Fettes 557. — Leo, H., Fettbildung und Fetttransport bei Phosphorintoxikation 557. — Magie, W. F., Kapillaritätskonstanten 547. — Müller, A., Einwirkung von Kohlensäure auf Chlorkalium 553. — Reinhardt, C., Spirituslampe und Wasserbäder 547. — Richarz, F., Bildung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Überschwefelsäure bei der Elektrolyse der Schwefelsäure 547. — Schulze, E., und E. Bosshard, Allantoin, Asparagin, Hypoxanthin und Guanin in Pflanzen 556. — Tammann, G., Schicksal d. Schwefels beim Keimen der Erbsen 557. — Tichomiroff, A., Chem. Studien über die Entwicklung der Insekteneier 557. — Tscheltzow, Akkumulatoren 550. — Turner, Th., Eutexie 549.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 7 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 30. **Chemisches Central-Blatt.** 29. Juli 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

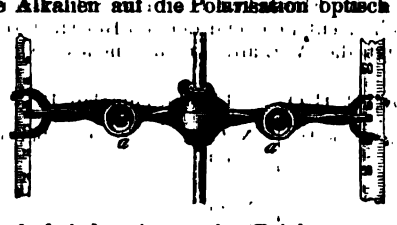
Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Ad. Blümcke, *Über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme einiger Wasseräthylalkoholgemische von der Temperatur.* (Wied. Ann. **25**. 154—65.)

P. Degener, *Über Umkehrung der optischen Zirkularpolarisation durch kohlensaure Alkalien.* Daß kohlensaure Alkalien auf die Polarisation optisch aktiver Substanzen Einfluß haben können, ist längere Zeit bekannt. So hat Münz (1876) denselben für Zucker bestimmt, Reichardt und Bittmann für Invertzucker (1882.) Bei der Asparaginsäure erfolgt diese Umkehrung rascher (beim Kochen schneller, als in der Kälte), als bei dem Asparagin. Bei letzterem fand während der Dauer der Polarisation keine nachweisbare Ammoniakentwicklung statt. Ob die beschriebene Erscheinung auch bei anderen optisch aktiven Substanzen eintritt, und wie sie sich erklärt, wird Gegenstand weiterer Untersuchung sein müssen. Es möge bei dieser Gelegenheit übrigens auf die Überführung der aktiven in die inaktive Asparaginsäure durch Erhitzen der Lösung des salzsauren Salzes der ersteren auf 170—180° hingewiesen werden (Ber. Chem. Ges. **17**. 2984), wenn schon ein innerer Zusammenhang beider Erscheinungen vorerst noch nicht zu konstatieren ist. (Ztschr. f. Rüb.-Z.-Ind. **22**. 490—91.)



F. Hugershoff, *Messingener Bürettenhalter* mit eisernem Stativ (s. nebenst. Fig.). Derselbe gestattet ein bequemes Einsetzen und Herausnehmen der Bürette und gewährt überdies den Vorteil, daß die Skala an keinem Punkte verdeckt wird, so daß man überall unbehindert ablesen kann. Er wird von Franz Hugershoff in Leipzig mit einem und zwei Armen ausgeführt. Preis einfach M 7. —, doppelt M 8,50.

Richard Anschütz und **Aug. Kekulé,** *Über einige zweckmäßige Apparate.* 1. Über einen modifizierten Glaser'schen Gasofen zur Elementaranalyse. 2. Luftbäder zum Trocknen im Luftstrome. 3. Vakuumexsikkator mit Heizvorrichtung von Anschütz. 4. Ein Vorlesungsversuch zur Theorie der Flamme von Aug. Kekulé. (Lieb. Ann. **228**. 301—8. Mitte Mai.)

2. Allgemeine Chemie.

E. Wiedemann und **Ch. Lüdeking**, *Über die Wärmeentwicklung bei der Quellung und Lösung der Colloide.* (Wiedem. Ann. 25. 145—53.)

Berthelot und **Werner**, *Untersuchungen über die Isomerie in der aromatischen Reihe. Neutralisationswärme der Oxybenzoesäuren.* Die Untersuchung der isomeren mehratomigen Phenole hat dahin geführt, die Verschiedenheit ihrer Konstitution durch Messung der Neutralisationswärmen nachzuweisen, indem sich Unterschiede in den Substitutionsprodukten der o-, m- und p-Reihe herausgestellt haben. Die den beiden letzteren Reihen angehörigen Phenole äußern den Basen gegenüber die Phenolfunktion zweimal, während die Phenole der o-Reihe dieselben nur einmal besitzen. Die Vff. haben weiter untersucht, ob diese Beziehungen sich verallgemeinern lassen, und haben die Regel zunächst für die drei isomeren Isobenzoesäuren bestätigt gefunden.

I. *o-Benzoesäure oder Salicylsäure*, $C_{14}H_6O_6$ = 138 g (Schmelzp. 155°).

1. $C_{14}H_6O_6$ gelöst (1 Äq. = 69 l)	+ NaO (1 Äq. = 6,9 l) bei 10° . . .	+12,91 cal
„	+ NaO „ . . .	+ 0,81
	Summa	+13,7 cal.
2. Säure fest	+ NaO (1 Äq. = 6,9 l)	+ 6,56 cal
	+ Na (1 Äq. = 2 l)	+ 2,07
	Summa	+ 8,63 cal.

Hieraus ergiebt sich für die Lösungswärme der Säure . . . . . — 6,35 cal.

Das erste Äquivalent Alkali, welches auf die gelöste Salicylsäure einwirkt, entwickelt eine Wärmemenge, welche der durch die Essigsäure und Milchsäure entwickelten nahe steht. Das zweite Äquivalent giebt eine bedeutend geringere Wärmemenge, und zwar um so weniger, je verdünnter die Flüssigkeit ist. Die Salicylsäure verhält sich in dieser Beziehung wie ein Säurealkohol, entsprechend der von Berthelot vor 30 Jahren entwickelten Theorie. Bis hierher zeigt das Verhalten nichts neues. Dagegen ist das Folgende unerwartet.

II. *m-Oxybenzoesäure*, $C_{14}H_6O_6$ = 138 g (Schmelzp. 184—185°).

1. $C_{14}H_6O_6$ gelöst (1 Äq. = 60 l)	+ NaO (1 Äq. = 6 l) bei 12°	+13,18 cal +12,80 cal
„	+ NaO „	+ 8,52 + 8,20
	Summa	+21,70
„	+ NaO „	+ 0,30
„	+ NaO „	+ 0,00
	Summa	+21,70
2. Säure fest	+ Na (1 Äq. = 4 l)	+ 7,00 cal

Hieraus ergiebt sich die Lösungswärme der Säure . . . . . — 6,18 cal.

Das erste Äquivalent Alkali entwickelt mit gelöster Säure nahezu die gleiche Wärmemenge, wie mit der o-Oxybenzoesäure und der Essigsäure. Das zweite Äquivalent aber entwickelt eine neue Wärmemenge, welche der durch das Phenol entwickelten sehr nahe steht, und die gemischte Funktion der m-Oxybenzoesäure als Säurephenol darthut. Das dritte Äquivalent Alkali entwickelt immer noch etwas Wärme, jedenfalls wegen der Dissociation des zweibasischen Phenats durch Wasser.

III. *p-Oxybenzoesäure*, $C_{14}H_6O_6$ = 138 g (Schmelzp. 208—210°).

1. Säure fest, entwässert $C_{14}H_6O_6$ (138 g) + NaO (1 Äq. = 4 l) bei 19° +7,27 cal.
2. Säure fest, wasserhaltig $C_{14}H_6O_6.H_2O_2$ (156 g) + NaO bei 19° +5,13 cal.

Hieraus ergiebt sich für die Hydratationswärme:

$C_{14}H_6O_6 + H_2O_2$ flüssig = $C_{14}H_6O_6.H_2O_2$ . . . +2,14 cal; H_2O_2 fest: +0,71 cal.

3. Säure gelöst (dargestellt aus entwässerter Säure) (1 Äq. = 53,5 l):

+ NaO (1 Äq. = 5,35 l) entwickelt bei 13°	+12,97 cal
+ NaO „	+ 9,33
Summa	+22,30 cal.

4. Säure gelöst (dargestellt aus wasserhaltiger Säure) (1 Äq. = 60 l):

+ NaO	(1 Äq. = 3 l)	entwickelt bei 13°	. .	+12,73 cal
+ NaO	„	„	. .	+ 8,77
+ NaO	„	„	. .	+ 0,70
+ NaO	„	„	. .	+ 0,0
			Summa	+22,20 cal.

Die Lösungswärme der p-Oxybenzoesäure ist . . −5,58 cal.

Die Neutralisationswärme für das erste Äquivalent Alkali ist ebenso groſs, wie bei den beiden anderen isomeren Säuren und differiert von der der gelösten Essigsäure und Milchsäure wenig. Das zweite Äquivalent aber entwickelt eine neue Wärmemenge: +8,77 cal, nahe der normalen Wärme, welche durch Phenol entwickelt wird, genau wie bei der m-Oxybenzoesäure. Diese Menge wird für ein drittes Äquivalent Natron noch um etwas gröſser, wie bei der m-Oxybenzoesäure.

Also entwickeln die drei isomeren Säuren in gelöstem Zustande nahezu die gleiche Wärmemenge, indem sie sich mit einem Äquivalent Alkali verbinden, und diese Wärme entspricht der der analogen einbasischen Säuren. Selbst ihre Lösungswärme differiert wenig.

Für das zweite Äquivalent Alkali aber zeigt sich eine Verschiedenheit, indem sich für die m- und p-Oxybenzoesäure eine Phenolfunktion herausstellt, während dieselbe für die Salicylsäure fast gleich Null ist. Diese Verschiedenheit entspricht genau der für die drei Oxyphenole beobachteten. (C. r. **100**. 1568—70. [29.*] Juni.)

3. Anorganische Chemie.

Edward Divers und **Tetsukichi Shimidzu**, *Einwirkung von seleniger Säure auf Schwefelwasserstoff und von schwefliger Säure auf Selenwasserstoff.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 441—48. Juni; C.-Bl. 1885. 419.)

J. H. Van't Hoff, *Über die Umwandlung des Schwefels. Prioritätsreklamation.* (C. r. **100**. 1539—40. [22.*] Juni.)

Maquenne, *Über den bei der Zersetzung des Wasserstoffsupersulfides abgeschiedenen Schwefel.* Neuerlich hat SABATIER (Seite 499) eine eigentümliche krystallisierte Varietät des Schwefels beschrieben, welche er erhielt, indem er Wasserstoffsupersulfid in Berührung mit Äther zersetzte. Der Vf. erinnert daran, daſs er dieselben Blättchen durch dasselbe Verfahren und ebenso auch durch Zusatz von Äther zu einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff erhalten hat (**84**. 417). Es gelang ihm selbst durch Auslesen der Zersetzungsprodukte von etwa 1 kg Wasserstoffsupersulfid circa 10 g gut ausgebildeter beständiger Krystalle zu sammeln, von denen mehrere eine Länge von 10 mm besaſsen, und deren Flächen glänzend und zu goniometrischen Messungen wohl geeignet waren. Diese Krystalle schmelzen bei 117°; sie besitzen das spezifische Gewicht 2,045 und haben die Form eines orthorhombischen Prisma von 106° 20′, welches sich von dem normalen Oktaeder durch Ausbildung der Prismenflächen ableitet. Diese Form des Schwefels gehört demnach der oktaedrischen Varietät an und bildet keine neue Krystallspezies. (C. r. **100**. 1499—1500 [15.*] Juni.)

G. Gernez, *Über die perlmutterartigen Krystalle des Schwefels.* In seiner Untersuchung über die Zersetzung des Wasserstoffsupersulfides hat SABATIER neuerlich angegeben, daſs er, um die Form des gebildeten Schwefels zu charakterisieren, denselben in Berührung mit einer gesättigten Lösung von Schwefel in Benzin gebracht und dadurch die perlmutterglänzenden Krystalle erhalten hat, deren Bildung der Vf. auf trocknem Wege und aus einer Lösung früher angegeben hat (**84**. 214).

Bei dieser Gelegenheit hat A. MAQUENNE eine Prioritätsreklamation gegen SABATIER erhoben und zugleich die Existenz der perlmutterartigen Varietät als neue Krystallform bestritten, indem er die Krystalle für oktaedrische erklärt (s. den vorstehenden Artikel). Gegen den letzteren Punkt erhebt der Vf. Einspruch, indem er sich auf seine Versuche bezieht, durch welche er gezeigt hat, daſs man die drei Formen nach Belieben zugleich in derselben Lösung erzeugen kann, daſs sie sich darin mit auſserordentlich verschiedener Geschwindigkeit entwickeln und durch ihre Eigenschaften nicht miteinander verwechselt werden können. Schon kurze Zeit nachdem er die Existenz und die Bildungsweise dieser Krystalle beschrieben hatte, erklärte sie MAQUENNE für sehr verlängerte Oktaeder, allein da diese Aussage nicht sehr bestimmt war, so hoffte Vf., daſs eine genauere Untersuchung die Ansicht MAQUENNE's berichtigen würde.

Er will in dem Folgenden zeigen, daſs die Krystalle, um die es sich handelt, keineswegs Oktaeder sind.

Wenn man die Krystalle in Lösungen von Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Alkohol etc. erzeugt, so lassen sie sich, falls man nur für die Abwesenheit oktaedrischer Krystalle sorgt, vollkommen durchsichtig und in unverändertem Zustande aufbewahren. Der Vf. hat sie mehrere Wochen lang in Toluol erhalten. Allein bei gewöhnlicher Temperatur ist dieses Gleichgewicht unbeständig, und wenn zufällig ein Oktaeder mit den Krystallen in Berührung kommt, oder wenn man einen Krystall an einem Punkte mit einem Oktaeder direkt berührt, so bginnt sofort in dem Berührungspunkte eine Umwandlung, und der Schwefel wird mehr und mehr opak, und dieser Entglasungsvorgang läſst sich sehr gut verfolgen. Man sieht dann mit der Lupe, daſs der Krystall sich in eine Reihe kleiner durchsichtiger Oktaeder auflöst. Die Krystalle, welche MAQUENNE für perlmutterartige gehalten hat, sind das Produkt einer solchen Umwandlung in Oktaeder. (C. r. **100.** 1584—85. [29.*] Juni.)

P. Sabatier, *Über die Eigenschaften des Wasserstoffsupersulfides.* Aus seinen letzten Versuchen (S. 499) hat der Vf. geschlossen, daſs das Wasserstoffsupersulfid ein Gemenge von Disulfid und einem groſsen Überschuſs gelösten Schwefels ist; er bemerkte auch, daſs es eine beträchtliche Menge Schwefelwasserstoff enthält, welcher durch eine Erniedrigung des Druckes leicht zu extrahieren ist. Die allgemeinen Bedingungen der Beständigkeit des Supersulfids sind ein Resultat dieses komplexen Charakters und der endothermischen Natur des Körpers. Wie die meisten endothermischen Verbindungen zersetzt es sich beim Erhitzen. Wenn durch irgend eine Ursache die Zersetzung in einem Punkte der Masse eintritt, so veranlaſst die dabei entwickelte Wärme die Zersetzung der benachbarten Teile, welche mit beschleunigter Geschwindigkeit vor sich geht, so lange nicht eine äuſsere Ursache die progressive Erhitzung der Flüssigkeit aufhebt. Das geringe Wärmeleitungsvermögen begünstigt diesen Vorgang.

Der gelöste Schwefel erhöht die Beständigkeit: das gewöhnliche Persulfid löst sich in Äther ohne sofortige Zersetzung; dagegen zersetzt sich das destillierte sehr lebhaft. Der gelöste Schwefelwasserstoff übt eine ähnliche Wirkung. Der Vf. hat gefunden, daſs die Zersetzung des Persulfids beschleunigt wird, wenn man ein unwirksames Gas, z. B. trocknen Wasserstoff hindurchleitet, wodurch der Schwefelwasserstoff beseitigt wird. Ein Strom des letzteren ist ohne Wirkung. Ferner wurde gefunden, daſs die Zersetzung des trocknen Persulfids durch Licht sehr beschleunigt wird.

Nach ihrer Wirkung auf das Persulfid teilen sich die verschiedenen Substanzen in vier Klassen.

1. Gewisse Körper üben keine wahrnehmbare Wirkung aus. Hierher gehören trockne Luft, trockner Wasserstoff in einem geschlossenen Raume und konzentrierte Säuren, z. B. rauchende Salzsäure, Eisessig etc.

2. Zur zweiten Klasse gehören die Substanzen, welche das Persulfid einfach lösen, ohne es zu zerstören, z. B. Schwefelkohlenstoff, selbst mit Schwefel gesättigt, Kohlenwasserstoffe wie Benzol, die Petrole, das Chloroform etc.

3. Hierher gehören diejenigen Körper, welche auf den Schwefelwasserstoff oder den Schwefel eine physikalische oder chemische Wirkung äuſsern. Festes oder gelöstes Jod-, Brom- und Kaliumpermanganat zerstören den Schwefelwasserstoff und zersetzen auch das Persulfid, aber im allgemeinen ist die Wirkung langsam und fast mit derjenigen eines unwirksamen Gases zu vergleichen, welches den Schwefelwasserstoff beseitigt. Die Staubteile der Luft, welche den Gefäſswänden anhaften, begünstigen die Entwicklung des gelösten Schwefelwasserstoffes und unterstützen demnach die Zersetzung. Poröse Körper, welche Gase unter Temperaturerhöhung absorbieren und fixieren, wie z. B. Holzkohle, geglühter Platinschwamm, wirken sehr lebhaft, weil sie zur Erhitzung der Flüssigkeit beitragen.

4. Zu dieser Gruppe endlich gehören diejenigen Substanzen, welche mit dem Disulfid eine unbeständige, vorübergehende Verbindung bilden und dadurch die Zersetzung bewirken. Bekanntlich wird das Supersulfid durch Alkalien sehr rasch zersetzt; diese Wirkung kann nicht durch eine exothermische Verbindung des Alkalis mit dem Schwefel und dem Schwefelwasserstoff erklärt werden, denn der Vf. hat beobachtet, daſs eine mit Schwefel und Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Schwefelkalium das Persulfid rasch zersetzt. Im trocknen Zustande scheint die Wirkung des mit Schwefel und Schwefelwasserstoff gesättigten Schwefelnatriums Null zu sein. Diese Thatsachen scheinen sich durch die Bildung einer Verbindung des Alkalisulfids mit dem Disulfid zu erklären, doch ist es dem Vf. nicht gelungen, eine solche zu isolieren. Es scheinen sich gleichwohl davon merkliche Mengen zu bilden, wenn man mit kalten und konzentrierten Flüssigkeiten arbeitet. Zu dieser Klasse von Körpern zählt der Vf. das Wasser, die Alkohole und die Äther. Bringt man das Supersulfid in einem geschlossenen Gefäſse in Berührung mit

Wasser, so bedeckt es sich sofort mit einer milchigen Schicht, welche sich in der Flüssigkeit verteilt, und deren Bildung mit einer sehr raschen Zerstörung des Persulfids verbunden ist. Diese weiſse, in Wasser suspendierte Substanz ist in Schwefelkohlenstoff unlöslicher Schwefel, welcher sich bald in löslichen umwandelt, aber sofort in Äther löslich ist, aus welchem er oktaedrisch krystallisiert. Der Vf. erklärt diese Erscheinung durch Bildung eines Hydrates des Disulfids, welches rasch in Schwefelwasserstoff und amorphen unlöslichen Schwefel von besonderer Natur zerfällt.

Die Alkohole und der Äther, besonders der gewöhnliche, veranlassen eine ähnliche Wirkung, aber wegen der Löslichkeit des Schwefels in dieser Flüssigkeit zersetzt sich die temporäre Verbindung unter Bildung von perlmutterartigem Schwefel.

MAQUENNE hat neuerlich eine Prioritätsreklamation bezüglich dieser Art von Schwefel erhoben (s. o. S. 563). Der Vf. hat nie daran gedacht, sie für sich in Anspruch zu nehmen, da bereits THENARD (1831) davon spricht. Er hat nur ein einfaches Mittel angeben wollen, um zu beweisen, daſs diese Krystalle Schwefel sind. Er bleibt übrigens bei seiner Ansicht stehen, daſs dieser Schwefel verschieden von dem oktaedrischen ist, denn seine Krystalle gehen, indem sie gelb und opak werden, in oktaedrischen Schwefel über und scheiden sich aus einer gesättigten Lösung in Benzol wiederum als perlmutterartiger Niederschlag ab, während der oktaedrische Schwefel nur Oktaeder giebt. (C. r. **100.** 1585—88. [29.*] Juni.)

4. Organische Chemie.

Henry E. Armstrong und **A. K. Miller**, *Über die Zersetzung und Bildung von Kohlenwasserstoffen bei hoher Temperatur. I. Die Produkte der Petroleumgasbereitung.* Die Produkte, welche die Vff. untersucht haben, sind: 1. Der Anteil des komprimierten Gases, welcher sich mit Brom verbindet. 2. Die Flüssigkeit, welche sich während der Kompression des Gases auf 10 Atm. abscheidet 3. der Teeranteil, welcher durch Wasserdampf verflüchtigt wird. Bezüglich der Einzelheiten ist auf das Original zu verweisen. (Chem. N. **51.** 307. 26. [18.] Juni, London, Chem. Soc.)

P. Herrmann und **B. Tollens**, *Über den Zucker der Schneebeeren* (Symphoricarpus racemosa). Aus den Analysen folgt, daſs die Schneebeeren neben Dextrose linksdrehenden Zucker (wohl Lävulose) enthalten, daſs der in ihnen vorkommende Zucker also ungefähr die Natur des aus Rohrzucker mit Säuren entstehenden Invertzuckers besitzt, und zwar sind je nach dem Jahrgange 5—9 p. c. dieses Zuckergemenges in demselben enthalten. (Inaugural-Diss. von HERRMANN; Ztschr. f. Rüb.-Z.-Ind. **22.** 482—86.)

Wurtz und **Henninger**, *Über die Einwirkung des Chloroxykohlensäureäthers auf Kaliumcyanat.* Diese Arbeit wurde zum gröſsten Teile von beiden Autoren bereits im Jahre 1875 ausgeführt, doch hielten sie ihre Resultate zurück, in der Absicht, sie noch zu vervollständigen. Nach dem Tode von WURTZ setzte HENNINGER die Untersuchung fort und teilte die hauptsächlichsten Resultate derselben im Jahre 1884 in der Association française pour l'avancement des Sciences mit. Als er eben im Begriff war, dieselben zu publizieren, ereilte ihn der Tod. Die Redaktion nach den von HENNINGER hinterlassenen Schriften ist durch E. GRIMAUX bewirkt worden.

Man erhitzt im Wasserbade am Rückfluſskühler 25 g fein gepulvertes Kaliumcyanat mit 33 g Chloroxykohlensäureäther; die Temperatur wird zuerst auf 60° erhalten, um eine zu heftige Reaktion zu verhüten, dann steigert man die Temperatur nach 24 Stunden auf 100°. Die ganze Operation dauert vier bis fünf Tage. Selbst nach dieser Zeit bleiben noch sowohl Chloroxykohlensäureäther als auch Kaliumcyanat zurück, welche nicht zur Reaktion gelangt sind. Während der Einwirkung beobachtet man eine Gasentwicklung; die Gase wurden analysiert; sie bestanden zum gröſsten Teile aus Kohlensäure, gemischt mit kleinen Mengen Kohlenoxyd und Äthylchlorid.

Nach vier bis fünf Tagen ist der Inhalt des Ballons gelb gefärbt; man destilliert im Vakuum den Chloroxykohlensäureäther ab und nimmt den Rückstand mit gewöhnlichem Äther auf, welcher Kaliumcyanat, Kaliumchlorid und eine kleine Menge Cyanurat zurückläſst. Die ätherische Lösung wird im Wasserbade destilliert; sie hinterläſst einen gelben sirupartigen Rückstand, welcher nach einiger Zeit krystallisiert; die Krystalle werden durch Abpressen und zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol gereinigt. Auf diese Weise erhält man einen bei 118—119° schmelzenden Körper, das Carboxäthylcyanat von der Formel $N\begin{cases} CO \\ | \\ CO-OC_2H_5 \end{cases}$ oder vielmehr ein Polymeres desselben $3C_4H_5NO_3 = C_{12}H_{15}N_3O_9$.

Die Reaktion verläuft in demselben Sinne, wenn man das Kaliumcyanat und den Chloroxykohlensäureäther bei Gegenwart von wasserfreiem Äther erhitzt; nur bildet sich hierbei noch eine kleine Menge eines bei 107° schmelzenden Körpers $C_{10}H_{15}N_3O_7$, welcher schwer von dem ersten zu trennen ist, den man aber leicht unter anderen Bedingungen erhält.

Wendet man wasserhaltigen Äther an, so bleibt, wenn man nach Vollendung der Reaktion den Äther durch Destillation entfernt, ein sirupartiger Rückstand, welcher in einer Kältemischung nicht krystallisiert. Dieser ist ein Gemenge zweier Körper, nämlich des ebengenannten bei 107° schmelzenden $C_{10}H_{15}N_3O_7$ und des *Carboxylurethans* $C_6H_{11}NO_4$, welches bei 49—50° schmilzt. Um beide zu trennen, erschöpft man die Masse mit Wasser; der unlösliche Teil, welcher nach einigen Tagen krystallisiert, wird durch Auspressen und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, bis er den konstanten Schmelzpunkt 107° erlangt. Die wässerige Lösung verdampft man im Wasserbade; sie scheidet zuerst eine kleine Menge eines gelblichen Öles ab, welches nach einiger Zeit in perlmutterglänzenden, bei 170° schmelzenden Lamellen krystallisiert; dieser Körper wurde nicht näher untersucht. Später scheiden sich aus der wässerigen Lösung gestreifte Prismen ab, welche dem Harnstoff ähneln und hauptsächlich aus dem bei 49—50° schmelzenden Körper bestehen; endlich liefert die letzte Mutterlauge einen neuen Absatz, welcher ein Gemenge des vorhergehenden Körpers mit dem Körper $C_{10}H_{15}N_3O_7$ (Schmelzp. 107°) ist.

Man kann die letzteren beiden vollständig durch einige Krystallisationen aus Wasser trennen; allein es ist leichter, den Körper $C_6H_{11}NO_4$ (Schmelzp. 49—50°) zu erhalten, wenn man den Gesamtrückstand, der nach dem Eindampfen der wässerigen Lösung hinterbleibt, im Vakuum destilliert; der Körper $C_6H_{11}NO_4$ geht dann zwischen 144—145° bei einem Drucke von 20 mm über.

Bei einer Darstellung, bei welcher man fünf Tage erhitzt hatte, wurde noch ein neuer, bei 123° schmelzender Körper, $C_{11}H_{15}N_3O_7$, erhalten.

Endlich erhitzte man ein Gemenge von Chloroxykohlensäureäther und Kaliumcyanat in einem geschlossenen Gefäße auf eine höhere Temperatur (200°); das einzige Produkt war ein in schönen prismatischen Nadeln krystallisierender, bei 94—95° schmelzender Körper von der Zusammensetzung des Cyanuräthers $(CONC_2H_5)_3$.

Durch Einwirkung von Chloroxykohlensäureäther auf Kaliumcyanat erhält man demnach folgende Reihe von Körpern:

$C_{12}H_{15}N_3O_9 = 3C_4H_5NO_3$	schmilzt bei	118—119°
$C_{11}H_{15}N_3O_7$	„	123°
$C_{10}H_{15}N_3O_5$	„	107°
$C_6H_{11}NO_4$	„	49—50°.

Carboxäthylcyanat. Dieser bei 118—119° schmelzende Körper bildet schöne rhombische, farblose, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem Alkohol leicht lösliche Blättchen, er wird durch Wasser nur in geringer Menge, durch Äther sehr reichlich gelöst, noch löslicher ist er in Chloroform.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $N\begin{matrix}CO\\CO—OC_2H_5\end{matrix}$, wonach er ein Cyanat des Carboxäthyls wäre; allein nach seinen Reaktionen und nach der Zusammensetzung der anderen Körper, welche sich bei der Einwirkung von Chloroxykohlensäureäther auf Kaliumcyanat bilden, muß diese Formel verdreifacht und der Körper als ein Cyanurat, $C_{12}H_{15}N_3O_9 = 3N\begin{matrix}CO\\CO—OC_2H_5\end{matrix}$, angesehen werden. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° oder bei der Destillation geht er unter Verlust von Kohlensäure in Cyanuräther über:

$$\underset{\text{Carboxäthylcyanurat}}{C_{12}H_{15}N_3O_9} = 3CO_2 + \underset{\text{Cyanuräther.}}{C_3H_{15}N_3O_3}$$

Körper $C_{11}H_{15}N_3O_7$. Er schmilzt bei 123° und ähnelt dem vorhergehenden, krystallisiert aber in kompakteren Formen. Er enthält CO_2 weniger, als der vorige und kann als eine Verbindung von 2 Mol. Carboxäthylcyanat und 1 Mol. Cyanäther betrachtet werden:

$$C_{11}H_{15}N_3O_7 = (C_4H_5NO_3)_2 + C_3H_5NO.$$

Bei der Destillation giebt er 2 Mol. Kohlensäure ab und verwandelt sich in Cyanuräther. Man kann ihn als ein *Äthyldicarboxäthylcyanurat* ansehen, denn er entspricht der Cyanursäure, in welcher ein Atom Wasserstoff durch C_2H_5 und zwei Atome durch zwei Gruppen $CO—OC_2H_5$ ersetzt sind.

Körper $C_{10}H_{15}N_3O_5$. Dieser schmilzt bei 107°, bildet verfilzte oder zu kugeligen Gruppen zusammengeballte Nadeln, in trocknem Zustande erscheint er wie eine baumwollartige Masse. Er unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung von dem vorigen um CO_2 und kann als eine Verbindung von 1 Mol. Carboxäthylcyanat mit 2 Mol. Äthylcyanat:

$$C_{10}H_{15}N_3O_5 = C_6H_5NO_3 . 2(C_2H_5NO)$$

angesehen werden. Er ist also *Diäthylcarboxäthylcyanurat*. Beim Erhitzen giebt er, wie die vorhergehenden, Kohlensäure ab und liefert Cyanursäureäther. Die drei Körper bilden mit dem Cyanursäureäther eine kontinuierliche Reihe, deren Glieder um CO_2 differieren, und ihre Existenz ist eine Stütze für die für die Cyanursäure angenommene dreifache Formel:

Tricarboxäthylcyanurat,	$C_{12}H_{15}N_3O_9$
Äthyldicarboxäthylcyanurat,	$C_{11}H_{15}N_3O_7$
Diäthylcarboxäthylcyanurat,	$C_{10}H_{15}N_3O_5$
Triäthylcyanurat,	$C_9H_{15}N_3O_3$.

Carboxäthylurethan, $C_6H_{11}NO_4$. Dies ist der bei 49—50° schmelzende Körper, welcher bei der Einwirkung von Chloroxykohlensäureäther auf Kaliumcyanat bei Gegenwart von wässerigem Äther entsteht. Er bildet lange Prismen, welche Ähnlichkeit mit denen des Salpeters oder des Harnstoffes haben; er schmilzt bei 49—50° und siedet bei 226° ohne Zersetzung unter einem Drucke von 760 mm, und bei 144—145° bei 22 mm. Er gehört einer anderen Reihe an, als die vorhergehenden Körper und entsteht durch Einwirkung des in dem gewöhnlichen Äther enthaltenen Alkohols auf das Carboxäthylcyanat:

$$N\begin{matrix}CO\\CO-OC_2H_5\end{matrix} + C_2H_5OH = NH\begin{matrix}CO-OC_2H_5\\CO-OC_2H_5\end{matrix}$$

Carboxäthylurethan,

ebenso als das Äthylurethan durch Einwirkung von Alkohol auf Äthylcyanat entsteht (WURTZ):

$$CO\begin{matrix}N\\C_2H_5\end{matrix} + C_2H_5-OH = CO\begin{matrix}NH-C_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

Äthylcyanat. Äthylurethan.

Die Einwirkung des in dem wässerigem Äther enthaltenen Alkohols ist dadurch bewiesen, daſs, wenn man ein Gemenge von absolutem Alkohol, Chloroxykohlensäureäther und Kaliumcyanat erhitzt, das Carboxäthylurethan das einzige Reaktionsprodukt ist. Die Konstitution dieses Körpers wird durch eine andere Bildungsweise, sowie durch seine Reaktionen bewiesen. Er entsteht nämlich auch, wenn man Urethan mit Carboxykohlensäureäther in geschlossenen Röhren 24 Stunden lang auf 115—120° erhitzt (24 g Urethan und 34 g Chloroxykohlensäureäther).

Hierbei bildet sich viel Kohlensäure und Äthylchlorid, welche man entweichen läſst, indem man die Röhren von Zeit zu Zeit öffnet. Man erschöpft mit Äther, welcher 4,50 g Chlorammonium zurückläſst, verjagt den Äther und destilliert im Vakuum.

Zuerst sammelt man etwas Äthylcarbonat, dann zwischen 90 und 110° eine reichliche Menge nicht angegriffenes Urethan, zwischen 110 und 120° eine neue Menge Urethan, zwischen 120 und 140° eine ölige Flüssigkeit, welche erst nach zwei Monaten fest wird, und zwischen 140—150° eine ölige Flüssigkeit, welche Krystalle abscheidet. Letztere reinigt man durch Abpressen und Umkrystallisieren aus Alkohol. Sie erweisen sich dann durch ihr Aussehen, durch ihren Schmelzpunkt, sowie durch ihre Zusammensetzung als identisch mit dem Carboxäthylurethan. Ferner spaltet sich letzteres mit wässerigem Ammoniak bei 100° behandelt glatt in Alkohol, und bei 190° in schmelzendes Biuret:

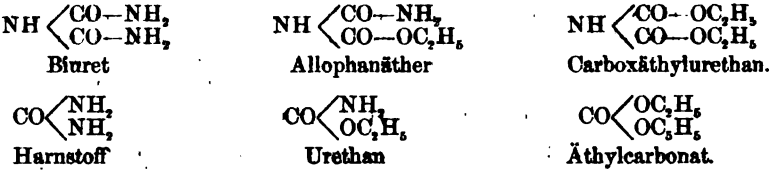
$$NH\begin{matrix}CO-OC_2H_5\\CO-OC_2H_5\end{matrix} + 2NH_3 = 2C_2H_5.OH + NH\begin{matrix}CO-NH_2\\CO-NH_2\end{matrix}$$

Carboxäthylurethan Biuret.

Es verhält sich wie ein Imid und giebt ein in Würfeln krystallisierendes Silbersalz, $C_6H_{10}NO_4Ag$, welches sich bei 100° unter Schwärzung langsam verändert.

Durch Erhitzen mit Chloroxykohlensäureäther wird das Carboxäthylurethan nicht verändert.

Die Relationen dieses Körpers mit dem Biuret und dem Allophanäther sind denen des Äthylcarbonates mit dem Harnstoff und dem Urethan analog:



Das Carboxäthylurethan ist dem von SALOMON (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 290) beschriebenen Körper, $NH\langle^{CO—CO—OC_2H_5}_{CO—OC_2H_5}$, welcher durch Einwirkung von Äthyloxallylchlorid auf Urethan entsteht, analog. (C. r. **100**. 1419—26. [8.*] Juni.)

Wispek und **Zuber**, *Über die Bildung des normalen Propylbenzols*. In einem Artikel von SILVA (S. 358) ist gesagt, dafs Isopropylbenzol auf indirektem Wege als Nebenprodukt durch Einwirkung von Allylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium entsteht. SILVA macht keine genaueren Angaben, um zu beweisen, dafs das Produkt wirklich Isopropylbenzol ist. Die Vff. bedauern, dafs SILVA ihre Arbeit über die Einwirkung von Allylchlorid auf Benzol (**83**. 518) nicht gekannt hat. In derselben haben sie sowohl durch Bestimmung des Siedepunktes (157,5—158,5°) und der Dampfdichte (0,8692 bei 17°), als auch durch Darstellung und Analyse des Phenylallyldibromids, $C_6H_5—CHBr—CHBr—CH_3$, bewiesen, dafs der unter denselben Bedingungen wie bei SILVA erhaltene Kohlenwasserstoff nicht Isopropylbenzol, sondern normales Propylbenzol ist. (Bull. Par. **43**. 588. 20. Juni.)

R. D. Silva, *Über die Bildung des normalen Propylbenzols*. Antwort auf die vorstehende Reklamation. Der Vf. teilt zuvor die Versuche mit, durch die er zu dem von WISPEK und ZUBER erhaltenen Körper gelangt ist. In der Absicht, Allylbenzol zu erhalten, leitete er Dämpfe von Allylchlorid in ein Gemenge von Benzol und Aluminiumchlorid, welches in zwei im Wasserbade auf 70° erhitzten Ballons enthalten war. Die Mengen der angewendeten Substanzen waren:

	Für d. ersten Ballon	Für d. zweiten Ballon
Benzol	250 g	80 g
Aluminiumchlorid	18	8
Allylchlorid (für die beiden Ballons)		18.

Die Reaktion geht regelmäfsig unter Entwicklung von Salzsäuregas von statten. Die Prüfung des Produktes ergab, dafs sich keine Spur von Allylbenzol, wohl aber ein Kohlenwasserstoff, $C_3H_6(C_6H_5)_2$, gebildet hatte, welcher identisch mit einem Diphenylpropan war, dessen Konstitution durch die Formel $CH_3(C_6H_5)—CH(C_6H_5)—CH_3$ auszudrücken ist, und welches mit dem von ihm im Jahre 1878 durch Einwirkung von gewöhnlichem Propylenchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium erhaltenen identisch ist. Das Resultat dieses Versuches, welcher den 28. Juli 1879 ausgeführt wurde, war in einer am 6. Oktober desselben Jahres der Pariser Akademie eingereichten Abhandlung publiziert (**79**. 725). In dieser Mitteilung war kein anderes, bei dieser Reaktion entstehendes Produkt erwähnt.

Der Vf. hat später dieselben Versuche wiederholt, und, indem er sie in etwas gröfserem Mafsstabe ausführte, konnte er die Gegenwart eines bei 155° siedenden, gesättigten Kohlenwasserstoffes nachweisen, welcher dem Isopropyl, und zugleich, nach dem was man damals glaubte, dem Propylbenzol ähnlich war, das er früher nach derselben Methode erhalten hatte.

Diese Thatsachen, nebst anderen auf diese Untersuchungen bezüglichen, wurden nicht nur im Bulletin de la Société chimique, sondern auch in dem Berichte der École pratique des hautes études 1880 veröffentlicht und ausführlich in der chemischen Sektion des Congrès d'Algèr de l'Association française im April 1881 beschrieben. Wie der Vf. bereits in seiner letzten Note (S. 358) mitgeteilt hat, wurde damals in dem Protokoll des Congrès ein guter Teil der Mitteilung weggelassen. Dies ist eine Zusammenstellung dessen, was er vor dem Jahre 1881 über die Produkte der Einwirkung von Allylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid veröffentlicht hat.

Was die Identität der beiden Kohlenwasserstoffe $C_6H_5.C_3H_7$ betrifft, von denen der eine aus Isopropylchlorid, der andere aus normalem Propylchlorid dargestellt worden war, so hat der Vf. dieselbe stets bezweifelt; allein er war verhindert, die zur Entscheidung dieser Frage nötigen Versuche auszuführen. Die Arbeit von WISPEK und ZUBER aus

dem Jahre 1883 ist ihm wohl bekannt gewesen, allein aus dieser war für ihn besonders nur die Thatsache beachtenswert, dafs diese Gelehrten, ebenso wie er Diphenylpropan $CH_2C_6H_5.CH.C_6H_5.CH_3$ an Stelle von Allylbenzol erhalten hatten. Ohne diesen Umstand würde er es für Pflicht gehalten haben, zu erwähnen, dafs durch dieselben die Identität des bei 155° siedenden Produktes mit dem normalen Propylbenzol nachgewiesen worden ist.

Schliefslich giebt der Vf. noch einige Mitteilungen in bezug auf das Verfahren bei seinen Versuchen. WISPEK und ZUBER liefsen das in Benzol gelöste Allylchlorid auf ein stark abgekühltes Gemenge von Benzol und Aluminiumchlorid einwirken, welches schon in der Wärme einem Salzsäurestrom ausgesetzt war, bis zur Bildung einer rotbraunen Schicht, die nach GUSTAVSON die Zusammensetzung $Al_2Cl_6.6C_6H_6$ hat. Ferner setzten sie in wechselnden, aber beträchtlichen Mengen Aluminiumchlorid zu ziemlich grofsen Mengen von Allylchlorid aber kleinen Mengen von Benzol und destillierten das erhaltene Gemenge über dem Rückstande, welcher noch viel Aluminiumchlorid enthält. Diese Bedingungen sind durchaus anders, als diejenigen, unter welchen der Vf. gearbeitet hat. Ohne nun behaupten zu wollen, dafs er dadurch ein anderes Produkt erhalten hat, so ist doch die Möglichkeit vorhanden, dafs die beiden bei 155° siedenden Kohlenwasserstoffe nicht identisch sind. (Bull. Paris **43**. 588—91. 20. Juni. Paris.)

E. Serrant, *Über das Aseptol (o-Oxyphenylschweflige Säure).* Das Aseptol ist der Salicylsäure in bezug auf die Molekularstruktur analog; seine Formel ist $C_6H_4(OH)^1(SO_2OH)^2$ und die der Salicylsäure $C_6H_4(OH)^1(COOH)^2$. Das Radikal SO_2 vertritt also im Aseptol das Radikal Carbonyl CO der Salicylsäure.

Das Aseptol bildet eine sirupartige Flüssigkeit von rosa oder roter Färbung und spez. Gew. 1,400; es besitzt einen schwachen, eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch, ähnlich dem der Carbolsäure, ist in jeder Menge Wasser löslich, krystallisiert bei 8° und destilliert bei 130°. Mit Eisenchlorid giebt es eine charakteristische violette Färbung, ebenso wie die Salicylsäure, und beim Schmelzen mit Kali giebt es Protocatechin, Resorcin und Hydrochinon.

Dte antiseptischen und gärungswidrigen Eigenschaften des Aseptols sind höchst bemerkenswert. Übrigens ist es ein saures Phenol und deshalb, sowie wegen seiner aufserordentlichen Löslichkeit besonders geeignet, die Ammoniakbasen zu sättigen, welche sich immer bei der Fäulnis entwickeln. Es ist der Carbolsäure in dieser Hinsicht überlegen, besonders wegen der schon erwähnten grofsen Löslichkeit in Wasser, seiner geringen Kaustizität und fast vollkommenen Unschädlichkeit. In der That kann der Organismus innerlich sehr beträchtliche Dosen Aseptol ohne die geringste Unbequemlichkeit aufnehmen, während dreimal kleinere Mengen Carbolsäure schon die schwersten Zufälle veranlassen. (C. r. **100**. 1465—66. [8.*] Juni.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Horace T. Brown und **G. H. Borris**, *Über die nicht krystallisierbaren Produkte der Einwirkung von Diastase auf Stärke.* (Chem. N. **51**. 308—9. 26. Juni.)

E. Maumené, *Über die vermeintliche elektive Gärung.* Die Gärung des Invertzuckers erfolgt in ganz regelmäfsiger Weise und läfst durchaus nichts von einer Auswahl erkennen. DUBRUNFAUT giebt an, dafs die anfängliche Rotation einer Invertzuckerlösung keine Änderung erleidet, bis ungefähr $^2/_5$ des Zuckers in Alkohol umgewandelt sind. SOUBEIRAN und andere Chemiker haben dieser Angabe ganz kategorisch widersprochen. Der Vf. teilt folgende eigene Beobachtungen mit:

				Rotation	CO_2
29. Nov.	9 Stdn.	15 Min.	morgens	18	0 l
„	10 „			20	4 „
„	10 „	45 „		21	8 „
„	11 „	45 „		23	12 „
„	1 „		abends	22	16 „
„	2 „		„	17	20 „
„	3 „	45 „		15	24 „
„	5 „	45 „		13	26 „
1. Dez.	10 „		morgens	12	26 „

Hieraus läfst sich nichts von einer Auswahl erkennen.

Vor kurzem (S. 531) hat BOURQELOT die Resultate einer Untersuchung mitgeteilt, in welchen zwei Punkte unrichtig sind. 1. Zuerst macht er die Annahme, dafs der Invert-

zucker nur aus Glykose und Chylariose (oder Lävulose) zu gleichen Äquivalenten besteht, und 2. nimmt er an, dafs die Gärung eine elektive ist.

In bezug auf den ersten Punkt erinnert der Vf. an frühere von ihm angestellte Versuche, aus denen sich ergiebt:

1. das Verhältnis von Glykose und Chylariose ist nicht das angegebene, sondern beide sind in sehr ungleichen Äquivalenten vorhanden. Wird die Glykose als Chlornatriumglykolat abgeschieden, so erhält man aus 1 kg Zucker nicht mehr als 155 g Glykosat, während man 637,8 g davon erhalten müfste, wenn 500 g Glykose vorhanden wären. Es ist also nur der vierte Teil, den man erhält.

2. Aufser der Glykose und der Chylariose findet sich in dem Gemenge noch ein dritter, ja selbst ein vierter Körper, von welchem der Vf. die Eigenschaften zwar noch nicht genau angeben kann, deren Existenz aber durch die Einwirkung von Kalk auf Invertzucker bewiesen ist. Er verweist bezüglich alles Näheren auf seinen Traité du sucre, I. 118—37.

Was die Gärung beeinträchtigt, das ist der Widerstand des dritten und vierten Körpers gegen dieselbe. Der dritte widersteht unter den gewöhnlichen Umständen vollsändig; der vierte wird durch Einwirkung einer kleinen Menge Säure beim Sieden oder auch mit der Zeit gärungsfähig.

Gemenge, welche Maltose enthalten, hat der Vf. nicht untersucht. (C. r. **100**. 1505 bis 1507 [15.*] Juni.)

E. Salkowski, *Zur Kenntnis der Eiweifsfäulnis. III. Über die Bildung der nicht hydroxylierten aromatischen Säuren.* Zunächst wurde festgestellt, dafs nicht hydroxylierte aromatische Säuren und zwar Homologe der Benzoesäure ein konstantes Produkt der Eiweifsfäulnis seien. Die Frage nach der Quantität der aus dem Eiweifs durch Fäulnis gebildeten aromatischen Säuren, bietet nicht weniger physiologisches, wie chemisches Interesse. Ist auf der einen Seite die genaue Feststellung der Mengenverhältnisse ein nicht unwichtiger Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Eiweifs, so liefert andererseits die Beantwortung dieser Frage die Unterlagen für unsere Anschauungen über die Entstehung eines höchst interessanten Stoffwechselproduktes namentlich der Pflanzenfresser, der Hippursäure. Behufs Ausführung dieser Methode konnte man daran denken, das über 260° übergehende Destillat zu wägen und als Summe von Phenylessigsäure und Hydrozimmtsäure anzusehen. Allein einerseits ist der Nachweis, dafs dieses Destillat in der That aus nichts anderem wie den genannten Säuren besteht, sehr schwer zu führen, andererseits ist man auch nicht sicher, alle aromatische Säure wirklich in dem Destillat zu haben. Bei dieser Sachlage benutzte Vf. den tierischen Organismus zur Überführung der Säuren in eine quantitativ leicht bestimmbare Form und zur Trennung der beiden Säuren. Frühere Versuche nämlich, welche der Vf. in Gemeinschaft mit H. Salkowski (**83**. 561) ausgeführt hatte, hatten ergeben, dafs bei Kaninchen eingegebene Hydrozimmtsäure fast quantitativ als Hippursäure, Phenylessigsäure dagegen als Phenacetursäure ausgeschieden wird; verfüttert man also die aromatischen Säuren, so werden dieselben: 1. in äufserst leicht krystallisierbare, schwer lösliche Verbindungen übergeführt, deren Menge sich sowohl direkt, als auch indirekt mit Leichtigkeit und ziemlich genau bestimmen läfst, und es ist 2. möglich, die entstandenen Säuren zu trennen, ja selbst die Phenacetursäure annähernd der Menge nach zu bestimmen. — Vf. schildert in der Abhandlung die näheren Versuchskautelen und stellt auf Grund der Ergebnisse seiner Untersuchungen den Satz auf: die Fäulnis der Eiweifskörper liefert der Regel nach Hydrozimmtsäure mit wechselnden Mengen Phenylessigsäure. Bei sehr langer Dauer der Fäulnis kann letztere überwiegen, bei sehr kurzer Dauer vielleicht fehlen.

Schiefslich hält Vf. seine schon früher aufgestellte Behauptung, dafs auch aus reinem Tyrosin nicht-hydroxylierte Säuren entstehen können, entgegen den Erklärungen von Baumann u. a. aufrecht. (Ztschr. physiol. Chem. **9**. 491—510. 2. April [20. Mai] Berlin.)

Eduard Lehmann, *Ein Beitrag zur vergleichenden Untersuchung über Vorkommen und Verbreitung des Amygdalins und Laurocerasins in den Druppaceen und Pomaceen und über Spaltung und Umwandlung dieser Glykoside im Pflanzenorganismus.* (Pharm. Zschr. f. Rufsl. **24**. 353—359 u. mehr. Forts.)

Herm. Ad. Landwehr, *Tierisches Gummi, ein normaler Bestandteil des menschlichen Harns.* Bei seinen Untersuchungen über die Verbreitung des tierischen Gummi (**84**. 170) im menschlichen Körper berücksichtigt Vf. auch den Harn. Vf. war erstaunt, dies Kohlehydrat hier nie ganz zu vermissen, wenn die Menge auch sehr wechselte. Die Quantität scheint weniger von Ernährungsverhältnissen, als von einer individuellen Disposition abzuhängen, so dafs bei einem Individuum konstant mehr, bei einem anderen stets weniger gefunden wird. Gewisse Krankheitszustände von chronischem Verlauf scheinen jedoch eine Vermehrung herbeizuführen. Obgleich Vf. seit einigen Monaten die ver-

schiedensten Harne nach der unten zu schildernden Kupfermethode untersucht hat, möchte Vf. doch noch keine genaueren Angaben machen. Vf. will lieber seine Darstellungsmethode kurz angeben für weitere Untersuchungen, die leicht anzustellen, sobald nur das nötige Krankenmaterial zur Verfügung steht.

Die von ihm früher geübte Methode, das tierische Gummi in Verbindung mit Eisenoxydhydrat zu isolieren, kann für den Harn auch angewendet werden, hat aber für die Darstellung einige Schattenseiten, die hier nicht näher erörtert werden sollen. Für die quantitative Bestimmung ist die Eisenverbindung jedoch sehr brauchbar. Um das tierische Gummi zu gewinnen, wendet man zweckmäfsig eine Verbindung mit Kupferoxydhydrat an. Wie das Pflanzengummi, so bildet auch das tierische Gummi mit Kupfer mehrere Verbindungen; eine zeichnet sich dadurch aus, dafs sie in starker Natronlauge unlöslich, in Wasser aber etwas löslich ist. Vf. wendet eine andere an, mit mehr Kupfer, die auch in Wasser unlöslich ist. Nähere Angaben über diese Methode finden sich in einem Aufsatze „Über Fettresorption", der in der Ztschr. f. physiol. Chemie erscheinen wird. — Versetzt man gummireichen Urin mit einer genügenden Menge von Kupfersulfatlösung und fügt dann Natronlauge in grofsem Überschusse hinzu, so fällt die obenerwähnte Verbindung aus. Die Flüssigkeit kann zum Sieden erhitzt werden, ohne dafs die suspendierten blauen Flocken braun werden, erst beim längeren Sieden tritt Zersetzung ein, während blaues Kupferoxydhydrat bekanntlich sehr bald Wasser verliert und braunschwarz wird, wie man es auch bei überschüssig zugesetztem Kupfer sieht. Bei zu geringem Zusatz von Kupfersalz setzt sich der Niederschlag schlecht ab.

Die abfiltrierten Flocken werden gewaschen, solange das Wasser noch etwas aufnimmt. Die Kupferverbindung hält viel Wasser zurück, das durch Trocknen entfernt werden mufs. Jetzt wird in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure gelöst und die Lösung mit dem dreifachen Volum absolutem Alkohol versetzt. Es tritt zunächst nur Trübung ein, erst beim Erwärmen, am besten im Kolben auf dem Wasserbade, tritt gegen 60° C. eine feinflockige Fällung ein, die abfiltriert und durch Waschen mit Alkohol vom anhängenden Kupfer befreit wird. Man löst wieder in wenig Wasser und fällt mit Alkohol. Der Niederschlag stellt, nachdem er über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet worden ist, ein stickstofffreies weifses Pulver dar, das sich durch nichts von anderem tierischen Gummi unterscheidet. Diese Methode der direkten Fällung aus dem Harn eignet sich nur für Urine, die eine gröfsere Menge von tierischem Gummi enthalten.

Ärmerer Harn wird zunächst bis zur bleibenden Trübung mit 90 p. c. Alkohol versetzt — man braucht etwa die drei- bis vierfache Menge des angewendeten Urins — und dann bis zur flockigen Ausfällung erwärmt. Die Flocken werden abfiltriert, in wenig Wasser gelöst, die Lösung von den anorganischen Salzen abfiltriert und dann in obengeschilderter Weise mit Kupfersulfat und Natronlauge behandelt. Für die meisten Harne ist dieses letztere Verfahren anzuwenden. Vf. erwähnt noch, dafs die Ausbeute bei weitem nicht quantitativ ist, da mehr oder weniger Gummi im Alkohol bleibt, umsomehr je reiner ersteres und je saurer letzterer. Jede Reinigung durch Lösen und Ausfällen ist deshalb mit grofsem Verluste verbunden.

THUDICHUM hat aus dem Harn eine Substanz dargestellt, die er Kryptophansäure (**70.** 211, 230 etc.) nennt. PIRCHER (**71.** 374) wies dann nach, dafs es sich nicht um eine reine Substanz, sondern um ein Gemenge handelt. THUDICHUM schildert seine Säure als amorph, gummiartig, durchscheinend, löslich in Wasser, weniger in Alkohol, am wenigsten in Äther. Er beschreibt auch zwei Reihen von Salzen.

Vf. hat nach THUDICHUM's Vorschrift gearbeitet und einen Körper von obigem Aussehen erhalten. Eine nähere Untersuchung hat dann gezeigt, dafs es sich um tierisches Gummi handelt, das durch eine stickstoffhaltige Substanz verunreinigt ist, die sich nach THUDICHUM's Verfahren nicht entfernen läfst.

Auch die Nephrozymase BÉCHAMP's (**65.** 476; **81.** 487), die er durch Fällen aus filtriertem Harn mit der drei- bis vierfachen Menge Alkohol gewann, erwies sich als der Hauptsache nach aus tierischem Gummi bestehend. In der ersten Arbeit bezeichnet er sie als eine eiweifsartige Substanz, in der zweiten sagt er schon, dafs sie nicht durch Ferrocyankalium und Essigsäure, auch nicht durch Tannin und nicht durch Sublimat gefällt wird. Die starke diastatische Wirkung des so gewonnenen tierischen Gummis kann Vf. bestätigen; wie BÉCHAMP auch angiebt, mufs man jedoch den Stärkekleister längere Zeit bei erhöhter Temperatur damit in Berührung lassen. Das reine tierische Gummi hat keine fermentative Wirkung mehr. Vielleicht ist die Fermentwirkung dieses Kohlehydrats durch einen eigentümlichen labilen Molekularzustand bedingt, der durch die Reindarstellung aufgehoben wird. Denn überall, wo im Organismus Diastase gefunden ist, findet sich auch Gummi und umgekehrt; und was als Diastase dargestellt ist, besteht ohne Ausnahme zum gröfsten Teil aus tierischem Gummi.

BÉCHAMP hat in seiner letzten Abhandlung nachgewiesen, dafs seine Nephrozymase

ein Ausscheidungsprodukt der Nieren ist. Verschiedene Punkte, die Vf. in kürze nicht angeben kann, sprechen dafür, dafs dies Kohlehydrat wenigstens zum gröfsten Teil in den Nieren sezerniert wird und nicht etwa ein Spaltungsprodukt des Schleims der Harnwege ist.

In seiner oben zitierten Abhandlung hat Vf. schon mitgeteilt, dafs das gelöste unreine tierische Gummi sich sehr leicht zersetzt. Zuerst bildet sich ein nicht gärungsfähiger reduzierender Körper. Die im Harn vorkommende Substanz von diesen Eigenschaften ist sicher als Derivat des tierischen Gummi aufzufassen. — Bei der weiteren Zersetzung bilden sich Buttersäure, Essigsäure etc. Als Harnbestandteile sind diese wahrscheinlich auch auf tierisches Gummi immer zurückzuführen.

Zu bemerken ist noch, dafs das tierische Gummi, wie alle Kohlehydrate, bei der vorsichtigen Oxydation mit Chromsäuregemenge etwas Aceton liefert; doch ist Vf. überzeugt, dafs das Aceton in einigen diabetischen Harnen in keiner Beziehung zu diesem Kohlehydrat steht. (Med. C.-Bl. **23**. 369—71. 23. Mai. Würzburg, Physiol. Inst.)

Kleine Mitteilungen.

Über flüssige Kohlensäure, von H. Herberts. Vortrag, gehalten im Bergischen Bezirksverein am 12. Febr. 1885. (Schluſs.) Den Vorgang erklärt der Vortragende wie folgt:

Die flüssige Kohlensäure bindet bei ihrer Verflüchtigung und Expansion eine bedeutende Menge Wärme, welche sie beim Durchströmen des Schlangenrohres aus der Chlorcalciumlösung entnimmt; letztere kühlt sich sehr ab, so dafs man durch Einhängen von mit Wasser gefüllten Blechgefäfsen Eis gewinnt. Ferner entzieht die Kohlensäure noch dem doppelwandigen Kessel Wärme, so dafs sie nicht zu kalt in die Maschine eintritt, letztere also gegen das Einfrieren geschützt ist. Die ausblasende Kohlensäure dagegen wird von dem einfach kohlensauren Natron und der nötigen Menge Feuchtigkeit zur Bildung von Dicarbonat im Innern des Kessels absorbiert; die sich hierbei entwickelnde Wärme kommt der nach der Maschine eilenden Kohlensäure zu gute, und umgekehrt wird der Absorptionskessel durch die Kohlensäure fortwährend abgekühlt, wodurch eine regelrechte Absorption möglich ist. Sobald das einfach kohlensaure Natron im Kessel in Dicarbonat übergeführt ist, wird der Kessel durch einen frischen ersetzt. Die Gröfse des Kessels, resp. der Inhalt an kohlensaurem Natron wird so gewählt, dafs die Auswechslung jedesmal an einer Endstation stattfindet. Das in dem Kessel sich befindende Dicarbonat wird wieder zur Kohlensäurefabrikation benutzt, so dafs, abgesehen von geringen Verlusten, die Kohlensäure stets wieder von neuem benutzt wird. Die ganze Anordnung und Verbindung der Maschinen entspricht gewissermafsen einer fahrenden Eisfabrik.

Auf die Frage, ob der ganze Apparat nicht zu schwer ausfallen werde, erwidert der Vortragende, dafs ihm diese Frage auch bereits von einem Lokomotivfabrikanten gestellt worden sei. In Gegenden, wo das Eis gut bezahlt werde, sei es zu empfehlen, den Apparat, wie vorbeschrieben, anzuwenden; in anderen Gegenden, wo das Eis ziemlich wertlos, soll man lieber von der Eisgewinnung absehen und an Stelle des Chlorcalciumbehälters mit den Blechgefäfsen ein kleineres Gefäfs mit kochendem Wasser oder einer anderen warmen Flüssigkeit einschalten. Dieses warme Wasser sei in genügender Menge auf der Station vorhanden, wo die Kohlensäure wieder verdichtet werde, so dafs dadurch keine besonderen Unkosten erwüchsen.

Der Redner ist der Ansicht, dafs in Gegenden, wo Kohlen sehr hoch im Preise und wo genügende Wasserkräfte zur Verfügung stehen (z. B. in der Schweiz und in Italien) mittels deren die Kohlensäure wieder verdichtet werden könne, dafs in solchen Gegenden die flüssige Kohlensäure selbst zu Eisenbahnbetrieb Anwendung finden könne.

Für Luftballonbetrieb spiele der Kostenpunkt keine wesentliche Rolle, denn lenkbare Luftballons würden voraussichtlich nur für Kriegszwecke von Bedeutung sein. Man könne daher von einer sparsamen Wiedergewinnung der Kohlensäure ganz absehen; die Leichtigkeit des Apparates sei eine der ersten Bedingungen. Aus diesem Grunde bestehe der Kohlensäuretreibapparat für Luftballons nur aus einer Kohlensäureflasche, dem diesmal mit einer kochenden kohlensauren Natron- oder Ätznatron, resp. Kalilauge gefüllten und mit einer Schlange versehenen Gefäfs und dem Motor. Die Ätznatronlauge, welche die benutzte Kohlensäure absorbiere, habe nur den Zweck, die expandierende Kohlensäure möglichst zu erwärmen, damit ein Einfrieren des Motors unmöglich sei.

Der Verein für lenkbare Luftschifffahrt in Berlin beanspruche nur halbstündige Betriebsdauer, und werde solche mittels flüssiger Kohlensäure sehr gut zu erreichen sein. (Ztschr. d. Ver. deutscher Ingenieure; D. Ind. Ztg. **26**. 224—26.)

Natürliches Gas, von WILLIAM METCALF. Die Quellen des natürlichen Gases in Westpensilvanien liegen alle auf einer von Nordost nach Südwest durch jede derselben verlaufenden Linie. Ein Beobachter, welcher auf einem Hügel in der Alleghany-Stadtlandschaft in Westmoreland County, sagen wir ungefähr drei Meilen südöstlich vom Zusammenfluſs der Flüsse Alleghany und Kiskincetas steht, kann in einer dunklen Nacht am nordwestlichen Horizont den Reflex der Quellen in Butler County sehen, nach Norden das Licht von den Quellen nach Kittanning hin, nach Nordost die Quellen von Leechburg und Apollo, nach Südost die Quellen von Murrysville und nach Südwest die Lichter der Quellen von Tarentum. Auſserhalb Washington County hinab nach Steubenville treten andere Quellen auf, während zu Hulton, am Ostende von Pittsburg, bei Soho, Brownstown, Sligo und Bayardstown sich Quelle an Quelle reiht, Bläser, Ausströmungen von Salzwasser und solche von frischem Wasser, trockne Höhlungen, aber alle enthalten mehr oder weniger Gas. Alle diese Quellen liegen auf demselben Zuge in einer Linie von 45 Grad.

Einige dieser Quellen geben ihr Gas unter enormem Drucke aus; ein Manometer, welches auf einem sechszölligen Rohre einige Meilen von der Quelle aufgestellt war, gab 120 Pfd. auf den Quadratzoll an, und das Geräusch des dahinströmenden Gases zeigte, daſs das Manometer richtig ging. Die Frage, ob wir auf eine längere Dauer dieser Pressung Anwartschaft haben, ist eine ernste, da sie von denen aufgeworfen wird, welche die Kosten für die Umänderung ihrer Anlage behufs Verwendung des Gases in Betracht ziehen. Der Bericht der Gaskommission vom Mai 1884 sowie der Betrieb der Gesellschaften lassen diese Frage mit nein beantworten, da sie zeigen, daſs die groſsen Bläser nur wenige Jahre ausströmen; aber ebensowenig wird man entschieden nicht ohne Gas sein. Es ist eine wohlbezeugte Thatsache, daſs die Stadt Fredonia in New-York durch dieselbe Gasquelle mehr als 40 Jahre lang beleuchtet wurde, und man berichtet, daſs die Chinesen gewisse Gasquellen während 4000 Jahren benutzt haben, welche noch heute gute Gasquellen sind.

Das natürliche Gas darf nicht stark überhitzt werden, da es sich zersetzt und alles mit einem Absatze von hartem, festem Kohlenstoff überzieht; an der Feuerbrücke eines Ofens setzten sich in wenigen Tagen Stücke harten Koks an, welche auf ein offenes Feuer gesetzt in ungefähr einer Stunde rotglühend wurden, aber nicht verbrannten. Als man dann ein Gebläse vor dem Rost aufstellte und frische Kohle über den Koks aufwarf, war letzterer nach einer halben Stunde ohne Rückstand verzehrt, während das Feuer sich zu Weiſsglut steigerte. Bei einem anderen Versuche wurde ein Stück Koks von $4^1/_2$ Pfd. in ein Feuer eingesetzt und sofort mit Hilfe des Gebläses zur Weiſsglut erhitzt; nach drei Stunden wurde es mit frischen Kohlen beworfen und wieder dem Gebläse ausgesetzt; nach weiteren drei Stunden wurde es aus dem Feuer genommen und abgekühlt. Reine weiſse Asche hatte sich darauf gebildet; es hatte seine Form behalten und in den sechs Stunden 25 p. c. an Gewicht verloren.

Es ist sehr schwer, das Gas mit ausreichender Luft behufs vollständiger Verbrennung zu mischen, da es das sieben- bis achtfache seines Volums an Luft gebraucht. Um die Verbrennung zu erreichen, giebt es drei Verfahren: Das erste folgt dem Lötrohrprinzip, mittels eines kräftigen Stromes kalter Luft und hoher Gaspressung; dies Verfahren ist ebenso beliebt wie verkehrt. Das zweite Verfahren könnte man das regenerative Lötrohrsystem nennen, indem man einen kräftigen Gasstrom benutzt, dazu Dampf oder anderes Gebläse, welche man durch die Luftzüge eines Regenerativofens treibt. Dies giebt ein tolles Feuer, prächtig anzusehen, gut um weit abzustehen, mit welchem es sehr beschwerlich zu arbeiten sein muſs, auſser seiner zerstörenden Wirkung. Das dritte Verfahren ist das einfach regenerative; bei demselben wird das Gas auſser Druck gesetzt, um sein Volum zu vermehren, sodann zerteilt, um die Luft hinzutreten zu lassen, und dann mit einem hinreichenden Quantum von möglichst heiſser Luft gemischt. Je langsamer und träger Gas und Luft austreten, desto besser ist es, und das Resultat ist eine schöne, ruhige und intensive Hitze, welche die gröſste Leistung mit den geringsten Kosten verbindet.

Diese Methoden haben ihre Parallelen bei Verwendung von Kohle in der Flammofenfeuerung, der Gebläse- und der Regenerativfeuerung; mit Ausnahme der unumgänglichen Verwendung von Hochöfen ist das System des Regenerativgases unvergleichlich den anderen voraus, sowohl was die Wirksamkeit wie die Erparnis anlangt. Dennoch, wenn durch das indirekte und kostspielige Verfahren der Vergasung fester Kohle man ein Gas von durchschnittlich 70 p. c. Stickstoff, 10 p. c. Kohlensäure und 20 p. c. Kohlenoxyd erhält und damit groſse Ersparnisse erzielt, so ist dies noch mehr der Fall mit natürlichem Gase, welches ganz und gar verbrennbar ist. Einen Regenerativofen zur Verwendung von Naturgas einzustellen, ist sehr einfach; es ist nur nötig, ein Fünftel des von künstlichem Gase erforderlichen Volums zu nehmen, seine Pressung zu vermindern, es zu zerteilen und mit fünfmal mehr atmosphärischer Luft zu vermischen, als das künstliche Gas erfordert. Diese Luft wird in einem kontinuierlichen Regenerativofen dadurch erzeugt, daſs man das eine Fünftel natürlichen Gases zu den Gasthüren einläſst und sich der gewöhnlichen Zuführung von Luft bedient; die Gleichung lautet dann: Künstliches Gas (ein Fünftel brennbar) + Luft = ein Fünftel Naturgas + Luft. Aber die Praxis zeigt, daſs diese Gleichung unrichtig ist, und deren Ausdruck lauten sollte: Künstliches Gas + Luft = weniger

denn ein Fünftel Naturgas + Luft, weil ein grofser Gewinn in effektiver Hitze vermöge der Abwesenheit der vier Fünftel unverbrennlicher Gasarten im künstlichen Gase des Generators erzielt wird, welche der Temperaturerhöhung des Ofens entgegenwirken. Im Siemens-Regenerativofen wird das Naturgas kalt eingeführt und alle Kammern werden nur zur Erhitzung der Luft verwendet. Für den gegenwärtigen Standpunkt unseres Wissens mag dies einer vollkommenen Einrichtung nahe kommen: würde aber ein den Stickstoff absorbierendes Medium erfunden werden, so dafs ausschliefslich Sauerstoff dem Naturgas zugeführt werden könnte, so würde erst die Verbrennung eine vollkommene sein. Die verschiedenen Methoden, das Gas zu verbrennen, sind sämtlich in Pittsburg zu sehen: auf der Südseite werden die Kessel nach dem Regenerativsystem befeuert, was ein sehr schönes Arbeiten gestattet. Zum Beweise, dafs die Verbrennung eine vollständige ist, kann man nahe dem Fuchse des Kessels eine kleine Seitenthüre öffnen, um zu sehen, wie im Augenblicke, da sich die Thür öffnet, und mehr Luft eintritt, eine neue weifse Flamme sich entwickelt; auf dem Alleghanyufer kann man Lötrohrsystem zur Kesselfeuerung in seiner ganzen häfslichen Verwirklichung sehen: es ist dies die vereinigte Erfindung von Gasfeinden und unfähigen Kesselfabrikanten. Die Gasausströmungen versorgen die Walzwerke zur Zeit mittels Röhren von sechs und acht Zoll Durchmesser; aber es wird die Zeit kommen, wo diese Leitungen durch das Land geführt werden, um den Vorrat der kleinen permanenten Quellen zu sammeln, während in der Stadt 24—36, ja 48 Zoll der Durchmesser der Leitungen betragen soll. Hoffentlich werden grofse Gasometer gebaut und Saugventilatoren aufgestellt werden, um den flüchtigen Wohlthäter aus seinen Schlupfwinkeln und Felsklüften herauszufächeln.

Eine andere Anwendung des Gases ist diejenige, um mittels desselben Bleche zu beizen; ein Fabrikant in Leechburg bringt beim Glühen dünner Bleche den Glühkasten unter Anwendung des Naturgases auf die erforderliche Temperatur und läfst dann, wenn das Metall heifs genug ist, durch ein an dem Glühkasten angebrachtes Rohr einen Strom des Gases eintreten und durch das Material hindurchstreichen, während der Kasten für kurze Zeit heifs gehalten und dann allmählich erkalten gelassen wird. Die ganze Masse der Bleche zeigt sich beim Herausnehmen vollkommen rein wie Weifsblech, nicht so glänzend, sondern nur glatt, und obgleich die Bleche sehr dünn und dicht gepackt sind, so geht das Gas doch zwischen alle hindurch, so dafs sie vollkommen rein und frei von Schuppen herauskommen. (Engin. and Min. Journ. 38. Nr. 23: B.- u. H.-Z. 44. 162—64.)

Gefügeveränderungen im Eisen und Stahl. Vortrag, gehalten von BRAUNE im Bezirksvereine der Ingenieure in Kaiserslautern. — Das durch Puddeln und Schweifsen dargestellte, nicht in geschmolzenem Zustande gewesene schmiedbare Eisen, das Schweifseisen, ist bekanntlich sehr ungleichartig; aber auch die Erzeugnisse der Flufsstahlverfahren sind nicht so homogen, wie man gewöhnlich anzunehmen versucht ist. Man hat gefunden, dafs in einem Bessemerstahlblocke Kohlenstoff, Silicium, Schwefel, Phosphor und Mangan sowohl von unten nach oben, als auch von aufsen nach innen zunehmen. In manchen Stahlwerken bedient man sich zur Beurteilung der inneren Beschaffenheit des Fabrikates einer Warmbruchprobe, welche KERPELY in einer Schrift unter Anführung einer gröfseren Anzahl von ihm ausgeführter Versuche behandelt.

Die geschmiedeten Probestäbe werden, nachdem sie vorher an einer Stelle eingehauen, in einem Bleibad einer Temperatur ausgesetzt, welche der dunkelblauen Anlauffarbe des Stahles entspricht; hat der Stab die richtige Temperatur angenommen, was man durch Anfeilen desselben und Beobachten der Anlauffarben ersehen kann, so wird er schnell durchgebrochen: die dunkelblaue Anlauffarbe erscheint sehr bald auf der Bruchfläche und bleibt auch nach dem Erkalten. Je ungleichartiger ein Stahl ist, desto mehr Veränderungen zeigt sein blauer gegenüber dem kalten Bruch in Gestalt von Unebenheiten, Schuppen, Zacken u. s. w.

KERPELY nennt den Zustand, in welchem sich der Stahl bei dieser Temperatur befindet, den erregten. Er hat gefunden, dafs nur ein durch Umschmelzen von Cementstahl im Tiegel erzeugter Gufsstahl von gröfserer Härte als Norm bei der beschriebenen Probe dienen könne, da die Erregung bei demselben aufserordentlich gering sei. Fast alle im grofsen dargestellten Flufsstahlarten zeigten einen hohen Grad von Erregung; ein bei heifsem Gang im sauren Konverter erblasenes Bessemermetall nähere sich dem Normalstahl am meisten.

Es ist nicht richtig, aus dem einfachen kalten Bruche Schlüsse auf die Gefügebeschaffenheit des Stahles zu ziehen, indem anscheinend recht gleichartige Stahlsorten bei der Blaubruchprobe in sehr erregtem Zustande sich zeigten.

Wenn wir bedenken, dafs beim Cementieren von weichem Schmiedeeisen, d. h. beim langanhaltenden Glühen desselben mit Holzkohlenpulver, der Kohlenstoff von aufsen nach innen wandert, wenn wir ferner berücksichtigen, dafs bei Darstellung des sogenannten Temperstahles beim Glühen von Gufseisen mit Eisenoxyden der Sauerstoff einen Teil des gebundenen Kohlenstoffes, von aufsen nach innen in das feste Gufseisen dringend, verbrennt, so sind die Veränderungen, welche beim längeren Erwärmen von unhomogenen Eisen- und Stahlstücken allein im Inneren derselben vor sich gehen, leicht erklärlich. Es findet ein Ausgleich der Grundstoffe, eine

innere Cementierung statt; bei genügender Dauer der Erwärmung muſs ein hoher Grad von chemischer Gleichartigkeit entstehen. Die Stetigkeit des Gefüges und somit die Festigkeit muſs hierbei offenbar verringert werden. Schmiedeeisen, namentlich sogenanntes sehniges, welches längere Zeit höherer Temperatur ausgesetzt war, zeigt groſse Sprödigkeit, geringe Festigkeit und einen grobkörnigen, krystallinischen Bruch: am meisten kann man das beobachten bei den Werkzeugen der Feuerarbeiter.

Die unheimliche Erscheinung, daſs stark belastete Maschinenteile, Zapfen, Achsen, Ketten u. s. w. aus Schmiedeeisen nach jahrelangem Betriebe bei nachweisbar normaler Belastung plötzlich zu Bruche gehen, wird bekanntlich auch auf eine Gefügeveränderung, resp. Gefügelockerung zurückgeführt. Der Vortragende sieht in der That kein Hindernis, auf Grund der mechanischen Wärmetheorie für derartige Erscheinungen ähnliche Vorgänge im Innern wie bei längerem Erwärmen gelten zu lassen.

Der Ungleichartigkeit unserer Baustoffe, insbesondere des Eisens und Stahles, soll man bei den Festigkeitsberechnungen durch die Sicherheitskoeffizienten Genüge gethan werden. Die Blaubruchprobe giebt augenblicklich Aufschluſs, natürlich ohne Maſs, über die innere Beschaffenheit verschiedener Stahl- und Eisensorten; sie zeigt, ob dieselben mehr oder weniger ungleichartig sind. Behufs Beurteilung, bis zu welchem Grade sich die Elastizitäts- und Festigkeitseigenschaften nach stattgefundenem, vollkommenem, chemischem Ausgleich der Grundstoffe bei Stahl und Eisen ändern, empfiehlt der Vortragende Temperfestigkeitsproben; die Versuchsstäbe hat man hierbei längere Zeit, vielleicht wochenlang, unter möglichstem Abschlusse von Luft und Feuergasen einer hohen Temperatur auszusetzen, hiernach in ihren Umhüllungen ganz allmählich abkühlen zu lassen und dann Zerreiſs-, resp. Belastungs- und Schlagproben zu unterwerfen. Ob von solchen Proben überhaupt etwas Ersprieſsliches zu erwarten ist, das nachzuweisen, würde Sache der Versuche sein. (Ind.-Bl. 22. 138—39.)

Bleichen und Färben von Stroh, von E. J. HÖDL. Zur Lösung des natürlichen Farbstoffes des Strohes wird dasselbe mit heiſsem Wasser übergossen, hierauf wird mit alkalischer Lauge behandelt, welche aus 50 Tln. Wasser, 8 Tln. Pottasche und 12 Tln. Soda besteht. Hierauf folgen zwei oder drei Bäder von schwächerer alkalischer Lauge, und schlieſslich wird mit kochendem Wasser gespült. Der Bleichprozeſs wird durch ein Chlorbad begonnen und mit einem Bade aus schwefliger Säure beschlossen. Falls nach Gebrauch des Reinigungsbades das Stroh mit Schwefeldämpfen behandelt wird, lassen sich dieselben guten Resultate erzielen. Gewöhnlich wird im letzteren Falle zur Erzielung schöner Nüancen mit ganz wenig Pikrinsäure nachgefärbt. Das Bad besteht aus 10 kg Wasser und $1^1/_2$ g krystallisierter Pikrinsäure. Aufser mit Schwefeldämpfen läſst sich Stroh folgendermaſsen sehr gut bleichen, und zwar für 14 kg Stroh. Einlegen desselben durch einige Stunden in warmes Wasser, hierauf beiläufig durch sechs Stunden Behandeln mit einer Sodalösung von 40° R. und eine Stunde Kochen mit $^1/_2$ kg Chlorkalk. Diesem Bade werden noch zugesetzt 50 g Salzsäure, verdünnt in 11 kg Wasser, und dieses Gemenge $^1/_2$ Stde. einwirken gelassen. Hierauf folgt ein einprozentiges Sodabad und tüchtiges Ausspülen. Das Stroh oder die daraus verfertigten Geflechte und Gewebe erlangen durch diese Methode ein sehr schönes Weiſs und werden äuſserst geschmeidig und elastisch.

Vor dem Färben ist es angezeigt, das Stroh gehörig weichen zu lassen, um eine egale Fixation der Farbstoffe zu erreichen. Die wichtigsten Farben sind schwarz, braun und grau.

Schwarz für 10 kg Stroh. Das Stroh kommt in eine Farbflotte von 2 kg Blauholz, 500 g Sumach oder Gallus und wird zwei Stunden gekocht. Hierauf wird ein Bad von salpetersaurem Eisenoxyd (am besten 4° B.) angewendet, gespült und getrocknet.

Schwarz für 10 kg. Zwei Stunden kochen mit: 2 kg Blauholz, 500 g Sumach, 125 g Gelbholz oder Curcuma. Hierauf wird gedunkelt mit Eisenvitriol (2—5°), Spülen und Trocknen.

Schwarz für 10 kg. Zweistündiges Kochen mit 2 kg Eisenvitriol, 1 kg Weinstein, 500 g Kupfervitriol, 4 kg Ausfärben mit Blauholz. Zusatz von etwas Curcuma.

Grau für 10 kg. Das Stroh wird eingeweicht in kohlensaures Natron und zur Entfernung des Schwefels etwas Kalk zugegeben. Das Bad besteht aus 2 kg Alaun und 100 g Weinsteinsäure. Je nach der gewünschten Nüance wird Kochenille und Indigokarmin zugesetzt. Zur Neutralisation der Kochenille etwas Schwefelsäure genommen. Eine Stunde gekocht und in schwach saurem Wasser gewaschen.

Braun für 10 kg. 750 g Sandelholz, 1 kg Curcuma, 250 g Sumach und 600 g Blauholz. Zwei Stunden kochen, spülen und dunkeln mit Eisenvitriol, je nach der Nüance (3—4 p. c.)

Kastanienbraun für 10 kg. 750 Katechu, 1 kg Curcuma, 170 g Gallus und 30 g Blauholz. Zwei Stunden kochen, spülen, schlieſslich behandeln mit salpetersaurem Eisenoxyd, 4° B., hierauf wieder spülen.

Havannabraun für 10 kg. 370 g Sandel, 500 g Curcuma, 100 g Sumach und 350 g Blauholz. Vorher will man 2—3 kg Alaun weichen gelassen. Nach dem Färben spülen.

Violett für 10 kg. Zwei Stunden kochen mit 2 g kg Alaun, 500 g Weinsteinsäure und 500 g Chlorzinn. Je nach der gewünschten Nüance Zusatz von Blauholzextrakt oder Indigokarmin. Mit Alaun versetztem Wasser spülen, waschen.

Rot für 10 kg. Beize besteht aus 500 g Weinstein und etwas Zinnbeize, zwei Stunden kochen, 500 g Gelbholz, 200 g Curcuma, 200 g Krapp, 500 g Persio und 500 g Blauholz. Eine Stunde kochen, dann nach Muster Persio, Orseille oder Krapp zusetzen.

Grün für 10 kg Beizbad. 200 g Sumach, 1 kg Alaun, 500 g Weinstein. Nach zweistündigem Kochen Zusatz von Pikrinsäure, Curcuma und Anilingrün.

Mit Anilinfarben färbt sich Stroh sehr schön und bietet keine weiteren Schwierigkeiten. Um den gefärbten Geflechten Glanz zu verleihen, wird häufig Gummi oder Gelatine angewendet. (Neueste Erfind. u. Erfahr.; D. Ind.-Ztg. **26.** 96- 97.)

Blum's patentiertes Verfahren zur Verwertung der Phosphorsäure beim Thomasstahlprozesse. Das Verfahren beruht darin, die beim Thomasprozesse aus dem Roheisen erzeugte Phosphorsäure und Kieselsäure in wasserlösliches basisches Natronsalz zu verwandeln dadurch, dafs man beim Thomasprozesse statt des üblichen Kalkzusatzes schwefelfreie kalzinierte Soda anwendet. Diese wird in flüssigem Zustande in die Birne gebracht (auf 1 Tl. Phosphor 5,13 Tle., auf 1 Tl. Silicium 7,85 Tle. Natronsalz), dann das Roheisen eingelassen, bis zur Entfernung des Phosphors geblasen, die Birne gekippt und die Schlacke in einen eisernen Wagen abgegossen. Dieselbe enthält aufser phosphorsaurem und kieselsaurem Natron je nach der Beschaffenheit der Ausfütterungsmasse Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalkerde, Magnesia und Schwefel und kann gemahlen als Dünger sofort verwandt werden. Oder man extrahiert daraus mit kaltem Wasser phosphorsaures Natron (verwendbar als Medikament, Schweifs- und Lötmittel, feuerabhaltender Anstrich, in der Färberei, zur Seifenbereitung), dann mit heifsem Wasser kieselsaures Natron für die Wasserglasfabrikation, und verwendet den metallhaltigen Rückstand zur Herstellung von Ferromangan. Durch Entweichen der Kohlensäure aus dem Natronsalze findet zwar eine Temperaturerniedrigung von 54° C. statt, dieselbe hat aber auf den Verlauf des Prozesses keinen Einfluss. Man braucht pro Kilogramm Einsatz 414,5 g Luft, für 10 000 kg Beschickung also 4145 kg Luft. Durch eine Kostenberechnung wird die Rentabilität des Verfahrens dargethan. Um bei grauem siliciumreichen Roheisen an Soda zu sparen, setzt man zu Creuzot anfangs zur Bindung der Kieselsäure eine entsprechende Menge Kalk zu, entfernt die entstandene Schlacke durch Kippen der Birne und fügt in der zweiten Periode Soda zur Bindung der Phosphorsäure zu. In den Schlacken von Creuzot gehen jährlich für mehrere Millionen Francs Vanadin verloren, welches aus der ersten wässerigen Lösung der Schlacke durch Salmiak abgeschieden werden könnte, desgleichen durch nicht überschüssiges Schwefelammonium oder Ferrocyankalium. (B.- u. H.-Ztg. **44.** 225—26.)

Inhalt: Armstrong, H. E., u. A. K. Miller, Zersetz. u. Bild. von Kohlenwasserstoffen bei hoher Temperat. 565. — Anschütz, R., u. A. Kekulé, Über einige zweckm. Appar. 561. — Berthelot und Werner, Unters. über d. Isomerie in der aromat. Reihe 562. — Blümcke, Ad., Über d. Abhängigk. der spez. Wärme einiger Wasseräthylalkoholgemische von d. Temperatur 561. — Blum's patent. Verfahren zur Verwert. der Phosphors. beim Thomasstahlprozefs 576. — Braune, Gefügeverlader. im Eisen u. Stahl 574. — Brown, H. T., u. G. H. Borrie, Über die nicht krystallisierbar. Produkte der Einwirk. v. Diastase auf Stärke 569. — Degener, P., Umkehr. der opt. Zirkularpolarisat. durch kohlens. Alkalien 561. — Divers, Ed., u. T. Shimidzu, Einwirk. von selen. Säure auf Schwefelwasserstoff und von schwef. Säure auf Selenwasserstoff 563. — Gernez, G., Perlmutterart. Krystalle des Schwefels 563. — Herberts, H., Flüssige Kohlensäure 572. — Herrmann, P., u. B. Tollens, Zucker der Schneebeeren 565. — Hödl, E. J., Bleichen u. Färben v. Stroh 575. — Hugershoff, F., Messing-Büretten-halter 561. — Landwehr, H. Ad., Tier. Gummi 570. — Lehmann, Ed., Vergleich. Untersuch. üb. Vorkomm. u. Verbreit. des Amygdalins u. Laurocerasins in d. Druppaceen u. Pomaceen etc. 570. — Maumené, E., Die vermeintl. elektive Gärung 569. — Maquenne, Der bei der Zersetz. d. Wasserstoffsupersulfids abgeschied. Schwefel 563. — Metcalf, W., Natürliches Gas 573. — Sabatier, P., Eigensch. d. Wasserstoffsupersulfides 564. — Salkowski, E., Kenntn. der Eiweifsfäulnis 570. — Serrant, E., Aseptol (o-Oxyphenylschwefl. Säure) 569. — Silva, R. D., Bild. des normalen Propylbenzols 568. — Van't Hoff, J. H., Umwandl. d. Schwefels 563. — Wiedemann, E., und Ch. Lüdeking, Wärmeentwickl. bei der Quellung u. Lösung der Colloide 562. — Wispek u. Zuber, Bildung des normalen Propylbenzols 568. — Wurtz u. Henninger, Einwirkung d. Chloroxykohlenstoffäthers auf Kaliumcyanat 565.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 31. **Chemisches** 5. August 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Dixon, *Zersetzung von Kohlensäure durch den elektrischen Funken.* Verschiedene Chemiker haben sich mit diesem Gegenstande beschäftigt. Die Versuche haben gezeigt, dafs keine Explosion in einem Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff, welches durch wasserfreie Phosphorsäure getrocknet ist, fortgepflanzt wird; es schien deshalb von Interesse, die Zersetzung der Kohlensäure unter gleichen Umständen zu studieren. Durch Kohlensäuregas, welches durch wasserfreie Phosphorsäure getrocknet war, liefs man in einem Eudiometer eine Reihe von Induktionsfunken hindurchschlagen. Der Grad der Zersetzung ändert sich mit der Zeit, erreicht aber keine bestimmte Grenze. Ähnliche Resultate erhielt man unter Anwendung des Funkens einer Leidener Flasche, welche in den sekundären Kreis eines RUHMKORFF'schen Apparates eingeschaltet war, doch war der Grad der Zersetzung ein geringerer.

Als man durch ein getrocknetes Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff eine Reihe von Induktionsfunken hindurchschlagen liefs, trat partielle Verbindung ein, doch wurde keine feste Grenze erreicht.

Zwei gleiche Eudiometer wurden mit Drähten aus einer Legierung von Platin und Iridium versehen, welche in Kugeln von 2 mm Durchmesser endigten. Diese Kugeln wurden in beiden Röhren in gleiche Entfernung gebracht. Als man dann in beide Eudiometer ein gleiches Volum getrocknete Kohlensäure brachte und eine Reihe von Induktionsfunken gleichzeitig hindurchschlagen liefs, wurden die Gase in beiden Apparaten in gleicher Weise zersetzt, so lange der Druck in beiden Röhren derselbe war. Je kleiner der Funken war, desto gröfser war die Zersetzung. Als man in eine Röhre 100 Vol. getrocknete Kohlensäure und in die andere 150 Vol. eines getrockneten Gemenges von Kohlenoxyd und Sauerstoff brachte und eine Reihe von Funken hindurchschlagen liefs, so nahm das Volum der Kohlensäure zu und das des anderen Gemenges ab, bis zuletzt beide gleich wurden. Bei Fortsetzung des Versuches änderten sich die Volume gleichmäfsig, indem sie bald gröfser, bald kleiner wurden, je nach der Natur des Funkens.

Endlich wurde ein dünner Platindraht in trockner Kohlensäure durch einen elektrischen Strom weifsglühend gemacht, wobei man keine dauernde Veränderung des Volums beobachtete. Wurde ein solcher Draht in einer Mischung von trocknem Kohlenoxyd und Sauerstoff zum Glühen gebracht, so glüht er einige Minuten lang sehr intensiv weiter und es trat vollständige Verbrennung des Kohlenoxydes ein. (Chem. N. **51**. 309. 26. [18.] Juni. London, Chem. Soc.)

E. Bohlig, *Wie verhält sich chemisch reines Kaliumcarbonat zu salpetersaurem Silberoxyd?* Mit Rücksicht auf die von der Pharm. Germ. gegebene Vorschrift zur Prüfung des Kali carbonicum purum auf Schwefel, unterschwefligsaure Verbindungen, Kaliumoxyd etc. (Arch. Pharm. [3.] **23**. 381–84.)

G. Arth, *Einwirkung von wasserfreiem ammoniakalischen Ammoniumnitrat auf einige Metalle.* In bezug auf die Arbeit von MORIN (S. 578) teilt der Vf. eine ähnliche

Thatsache mit, welche mit den Eigenschaften der von DIVERS und RAOULT dargestellten und von TROOST (**82.** 283) untersuchten ammoniakalischen Ammoniumnitratlösung in Zusammenhang steht.

Indem er diese Flüssigkeit auf verschiedene Metalle bei vollständigem Abschlusse der Luft einwirken liefs, konnte er feststellen, dafs das Ammoniumnitrat durch gewisse Metalle selbst bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Mitwirkung eines Lösungsmittels reduziert wird. In den einen Schenkel einer W-förmigen Röhre brachte er das trockne Metall, in den anderen geschmolzenes, vollkommen trocknes Ammoniumnitrat. Die Röhre wurde auf 0° abgekühlt und ein Strom trocknes Ammoniakgas hindurch geleitet; dieses wurde vom Salze absorbiert, worauf sich die flüssige Verbindung bildete. Dann schmolz man die ausgezogenen Enden der Röhre zu und neigte diese so, dafs die Flüssigkeit aus dem einen Schenkel in den anderen flofs und in Berührung mit dem Metall kam.

Zuerst wurde reines Zink angewendet. Dasselbe löste sich allmählich und war nach einiger Zeit ganz verschwunden, vorausgesetzt, dafs die Menge des Ammoniumnitrates grofs genug war; zu gleicher Zeit erstarrte die Masse. Beim Öffnen des Apparates entwich eine grofse Menge Ammoniak. Die feste, weifse und krystallinische Substanz, welche den Inhalt der Röhre bildete, wurde über Schwefelsäure unter eine Glocke gebracht und 48 Stunden darin gelassen, um das überschüssige Ammoniak zu entfernen; hierauf behandelte man das Produkt mit Wasser, welches eine gewisse Menge Zinkoxyd ungelöst zurückliefs oder auch alles löste, je nach den Mengen der angewendeten Substanz. Die filtrierte Lösung enthielt eine beträchtliche Menge Nitrite, welche sich leicht nachweisen liefsen, und Zinkoxyd; auf Zusatz von viel Wasser trübte sie sich unter Abscheidung von Zinkoxyd.

Eisen wurde ebenfalls in dem ammoniakalischen Ammoniumnitrat gelöst, während Kupfer und Zink unter gleichen Bedingungen keine Einwirkung zu üben schienen.

Der Vf. beabsichtigt, diese Untersuchungen mit anderen Metallen fortzusetzen. (C. r. **100.** 1588—89. [29.*] Juni.)

P. Didier, *Über die Sulfide des Cers und Lanthans.* (C. r. **100.** 1461—63. [8.*] Juni.)

W. A. Shenstone, *Über ein krystallisiertes basisches Kupfersulfat.* Die Krystalle wurden von H. A. MIERS gemessen. (Journ. Chem. Soc. **47.** 375—78. Juni; C.-Bl. 1885. 424.)

H. Morin, *Über die Einwirkung von Kadmium auf Ammoniumnitrat.* In einer Abhandlung über die Nitrifikation von SCHÖNBEIN (Journ. pr. Chem. **84.** 202) aus dem Jahre 1861 findet sich ein Kapitel über die Umwandlung der alkalischen Nitrate in Nitrite, und darin folgender Satz:

„Rührt man eine kalte Lösung von Ammoniumnitrat nur wenige Augenblicke mit einem Kadmiumstäbchen um, so hat sie bereits das Vermögen erlangt, SO_3-haltigen Jodkaliumkleister auf das tiefste zu bläuen, und setzt man das Umrühren einige Minuten lang fort, so fällt Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit schon merkliche Mengen Schwefelkadmium, und Kali- oder Natronlösung Kadmiumoxydhydrat, wie dieselbe auch den widrigen Geschmack der Kadmiumsalze zeigt und das Curcumapapier bräunt."

Das Produkt dieser Reaktion scheint bis jetzt noch nicht isoliert worden zu sein. Indem der Vf. den SCHÖNBEIN'schen Versuch wiederholte, fand er, dafs das Hauptprodukt ein leicht krystallisierendes Doppelsalz von Kadmium und Ammonium ist. Um die Einwirkung des Kadmiums auf das Ammoniumnitrat vollständig zu machen, ist es gut, das Metall in gekörntem Zustande und im Überschusse anzuwenden; das Ammoniumnitrat stellt man am besten durch Sättigen einer reinen Salpetersäure von 1,3 spez. Gew. durch eine reine konzentrierte Ammoniaklösung dar, indem man der Lösung eine schwach alkalische Reaktion läfst. Diese wird dann im heifsen Zustande auf das Kadmium gegossen, so dafs letzteres vollständig bedeckt ist.

Die Temperatur steigt rasch auf 110° unter lebhaftem Aufkochen. Hierbei scheint sich kein Gas zu entwickeln; denn wenn man den Versuch in einem mit Sicherheits- und Gasableitungsrohre versehenen Ballon ausführt und die Ammoniumnitratlösung allmählich zusetzt, so läfst sich keine Gasentbindung konstatieren; man beobachtet nur die allmähliche Lösung des Kadmiums unter erneuter Temperaturerhöhung bei jedem Zusatze. Bei diesem letzteren Verfahren bildet sich innerhalb der Flüssigkeit ein Niederschlag von Kadmiumoxyd, welcher später die Krystallisation beeinträchtigt. Es ist demnach besser, in der erstgenannten Weise zu verfahren.

Nach dem Abkühlen und Filtrieren erhält man eine sirupartige, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche Lackmus bläut, ammoniakalisch riecht und sich auf Zusatz von Wasser trübt. Überläfst man sie der freiwilligen Verdampfung über Chlorcalcium im zerstreuten Tageslichte (nicht im direkten Sonnenlichte), so scheiden sich nach einigen

Tagen durchsichtige, rhombische Prismen ab, welche nach dem Auspressen und Trocknen an der Luft unveränderlich sind. Dieselben werden durch Wasser unter Bildung eines flockigen Niederschlages von Kadmiumoxyd zersetzt; sie bilden sich indes nach Zusatz von Ammoniakwasser von neuem. Sie zeigen alle Eigenschaften der Nitrite. Beim Erwärmen schmelzen sie zuerst unter Entwicklung von Ammoniak, dann tritt, sobald der Rückstand trocken geworden ist, eine rasche Verbrennung ein, und zuletzt entwickeln sich salpetrige Dämpfe unter Hinterlassung von wasserfreiem Kadmiumoxyd. Aus den Resultaten der Analyse und dem Verhalten des Salzes leitet der Vf. folgende Formel her:

$$(CdO.NO_2.HO + NH_3.HO.NO_2 + CdO.NH_3.)$$

Die Wirkung des Kadmiums auf das Ammoniumnitrat ist also eine reduzierende unter Bildung von Kadmiumoxyd. Bekanntlich besitzt diese Base die eigentümliche Eigenschaft, das Ammoniak leicht aus seinen Verbindungen zu deplazieren und Doppelsalze zu bilden; dies ist hier in der That der Fall, und das in dieser Weise in Freiheit gesetzte Ammoniak löst eine neue Menge Kadmiumoxyd, welches mit dem entstandenen Doppelsalze verbunden bleibt. Die Reaktion läfst sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$4Cd + 2NH_3.HO.NO_5 = (CdO.NO_2.HO + NH_3.HO.NO_2 + CdO.NH_3) + 2CdO.$$

(C. r. **100.** 1497—99. [15.*] Juni.)

4. Organische Chemie.

E. Serrant, *Über das Aseptol (o-phenylschweflige Säure.)* Der Vf. giebt eine Ergänzung seiner letzten Mitteilung (S. 569). Die o-phenylschweflige Säure ist seit dem J. 1841 bekannt und von verschiedenen Chemikern studiert worden. Ihre antiseptischen Eigenschaften aber kennt man erst seit kurzem. Es giebt drei Sulfosäuren des Phenols: die o-, p- und m-Säure; allein nur die erste wirkt antiseptisch. Die beiden letzten sind ganz wirkungslos.

Das Aseptol entsteht, wenn man in der Kälte gleiche Äquivalente konzentrierter Schwefelsäure und Phenol mischt und dabei jede Temperaturerhöhung vermeidet; es würde sich sonst die p-Säure bilden. Der Überschufs der Schwefelsäure wird durch Bariumcarbonat gesättigt, die Masse filtriert und die Flüssigkeit im Vakuum oder bei niedriger Temperatur konzentriert. Das antiseptische Vermögen der so erhaltenen o-phenylschwefligen Säure ist gröfser, als das der Salicylsäure, jedenfalls wegen ihrer leichten Löslichkeit und ihres stark sauren Charakters.

Die wirksamsten antiseptischen Agenzien gehören der aromatischen Reihe an. Man kann den Grad ihrer Wirksamkeit durch eine Kurve darstellen, welche mit den einfachen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Naphtalin, Toluol etc.) beginnt und mit der Salicylgruppe einen Höhepunkt erreicht, um dann zu den tri- und tetrasubstituierten Kohlenwasserstoffen (Thymol, Pyrogallussäure, Gallussäure, Tannin etc.) herabzufallen. Diese Energie zeigt sich also am stärksten im disubstituierten Benzol (Resorcin, Salicylsäure etc.). Allein man mufs bedenken, dafs die Diphenole und die Diphenoläther unfähig sind, mit Säuren beständige Verbindungen zu bilden, ebenso wenig, wie alle anderen Phenole und Phenoläther. Die Gegenwart der Gruppe SO_2OH und CO_2H ist charakteristisch für die saure Beschaffenheit eines Körpers, um Basen zu fixieren. Alle Körper, welche keine dieser typischen Reste enthalten, sind ohne Einwirkung auf die diastatische Gärung. Alle sauren Phenole, welche den Rest COOH enthalten, sind fast unlöslich und schwer anzuwenden, mit Ausnahme des Tannins. Letzteres aber oxydiert sich wiederum zu leicht und geht in unlösliche Polymere über oder wird alsbald an der Oberfläche der eiweifshaltigen Körper gefällt; überdies spaltet es sich in Berührung mit Luft in Glykose und Gallussäure.

Aus allen diesen Gründen stehen diese polysubstituierten Körper denen der Salicylgruppe als Antiseptica nach. Unter diesen letzteren aber ist das Aseptol die einzige, leicht lösliche Verbindung. Es verhindert demnach jede Art von Gärung, die diastatische sowohl, als auch die durch geformte Fermente. Der Vf. führt folgende Versuche an.

1. Eine Probe Harn mit 1 p. c. Aseptol versetzt, blieb 14 Tage lang an der Luft im Sonnenlichte stehen und erlitt dabei Temperaturschwankungen zwischen 15 und 30°. Demnach hatte sich der Harn nach dieser Zeit ganz unverändert erhalten.

2. Der Versuch wurde fünfzehnmal mit verschiedenen Harnen bei Temperaturen zwischen 15 und 20° wiederholt, und nicht ein einziges Mal war eine Verminderung des Harnstoffgehaltes eingetreten, selbst wenn die Flüssigkeit bereits in der Zersetzung sich befindet, wird diese durch Zusatz von 2 p. c. Aseptol sofort gehemmt.

3. Tierische Reste mit einer einprozentigen Aseptollösung versetzt, konnten mehrere Tage lang bei 30—35°, dann einen Monat lang an der freien Luft erhalten werden. zeigten keine Spur von Zersetzung und waren vollkommen geruchlos geblieben. Verdor-

benes Fleisch, stark in Fäulnis begriffen, wurde in diese Lösung gebracht, worauf sofort der Geruch verschwand, und die Fäulnis unterbrochen wurde.

4. Flufswasser, mit 2 g Aseptol per Liter versetzt und 22 Tage an der Luft bei mittlerer Temperatur von 20° stehen gelassen, enthielt nach Ablauf dieser Zeit kein Zersetzungsprodukt, während dasselbe Wasser ohne Aseptolzusatz schon nach zwei Tagen stark getrübt war.

5. Verschiedene Bierproben, die nach Zusatz von $^1/_2$ p. c. Aseptol 20 Tage lang bei 15° gestanden hatten, waren unverändert geblieben.

6. Abfall- und Latrinenwasser verloren nach Zusatz von sehr verdünntem Aseptol sofort allen Geruch. Endlich haben alle vergleichenden Versuche mit Aseptol, Carbol- und Salicylsäure aufs bestimmteste gezeigt, dafs die beiden letzteren stets eine weit geringere, wenn nicht eine negative Wirkung ausübten.

Der Vf. giebt an, dafs er noch eine grofse Zahl Versuche hinzufügen könnte. Das Aseptol besitzt, obwohl es eine stark saure Reaktion hat, doch durchaus nicht die kaustische oder korrosive Wirkung der Carbolsäure und der Schwefelsäure für sich. Bringt man es auf die Haut, so erzeugt es nach einigen Minuten nur ein schwaches Wärmegefühl, und selbst auf der Zunge erzeugt es kein Brennen, sondern nur etwas Prickeln und Adstringens. Es besitzt einen säuerlichen, etwas stechenden Geschmack. In einer Verdünnung von 1—5 p. c. aber ist dieser saure Geschmack angenehm.

Was die Anwendungen des Aseptols in der Medizin, in der Chirurgie, in der Obstetrik, sowie in der Hygieine anbetrifft, so giebt darüber ein Bericht von DEPAIRE (Bullet. de l'Académie royale de médecine de Belgique [3.] **19.** Nr. 3) Auskunft. (C. r. **100.** 1544 bis 1547. [22.*] Juni.)

M. Niemeyer, *Untersuchungen über gechlorte Chinone und Hydrochinone.* Wie A. HEBEBRAND vor kurzem gefunden hat (Ber. Chem. Ges. **15.** 1973) kann sich das Benzochinon direkt mit o- und p-Nitranilin zu gut krystallisierenden, tief dunkelrot gefärbten Verbindungen vereinigen, während das m-Nitranilin unter gleichen Bedingungen keine derartige Verbindung giebt. Das Verhalten dieser Körper spricht dafür, dafs sie dem *Phenochinon* von WICHELHAUS analog konstituiert, also als Additionsprodukte aufzufassen sind. Gleichzeitig beobachtete HILDEBRAND, dafs das Hydrochinon mit Aminen der aromatischen Reihe (Anilin, Toluidin) sich zu leidlich beständigen Verbindungen vereinigen kann; 1 Mol. Hydrochinon vermochte 2 Mol. des Amins zu binden.

Auf Veranlassung von ZINCKE hat Vf. die Versuche von HEBEBRAND wieder aufgenommen und auf die gechlorten Chinone und Hydrochinone ausgedehnt. Es hat sich dabei ergeben, dafs die gechlorten Chinone mit o- und p-Nitranilin keine Verbindungen geben, wohl aber mit m-Nitranilin; sie verhalten sich demnach umgekehrt, wie das Chinon. Bezüglich der gechlorten Hydrochinone wurde gefunden, dafs dieselben im allgemeinen sich dem Hydrochinon gleich verhalten; die meisten addieren 2 Mol. Anilin, resp. Toluidin, nur das Tetrachlorhydrochinon vermag nur 1 Mol. der Basen aufzunehmen, und auch diese Verbindung spaltet sich wieder leicht in die Komponenten.

Aufser diesen Additionsprodukten hat Vf. noch die Substitutionsprodukte der gechlorten Chinone, die *Anilidochlorchinone,* untersucht.

1. *Gechlorte Chinone und m-Nitranilin.*

Monochlorchinonmetanitranilin, $C_6H_3ClO_2(C_6H_4NO_2.NH_2)_2$,
α-Dichlorchinonmetanitranilin, $C_6H_2Cl_2O_2.(C_6H_4NO_2.NH_2)_2$,
β-Dichlorchinonmetanitranilin, $C_6H_2Cl_2O_2.C_6H_4NO_2.NH_2$,
Trichlorchinonmetanitranilin, $C_6HCl_3O_2.(C_6H_4NO_2.NH_2)_2$,
Tetrachlorchinonmetanitranilin, $C_6Cl_4O_2(C_6H_4NO_2.NH_2)_2$.

2. *Verbindungen der gechlorten Hydrochinone mit Anilin.*

Monochlorhydrochinondianilin, $C_6H_3Cl(OH)_2(NH_2C_6H_5)_2$,
Monochlorhydrochinondiparatoluidin, α-Dichlorhydrochinondianilin, $C_6H_2Cl_2(OH)_2(NH_2C_6H_5)_2$,
α-Dichlorchinondiparatoluidin, β-Dichlorhydrochinonanilin;
Trichlorhydrochinonmonanilin, $C_6HCl_3(OH)_2C_6H_5NH_2$,
Trichlorhydrochinondianilin, $C_6HCl_3(OH)_2(C_6H_5NH_2)_2$,
Tetrachlorhydrochinonmonanilin, $C_6Cl_4(OH)_2NH_2C_6H_5$.

3. *Anilinderivate der gechlorten Chinone.*

Dianilidochinon, $C_6H_2(NHC_6H_5)_2O_2$,
Anilidoalphadichlorchinon, $C_6Cl_2H(NHC_6H_5)O_2$,
Dianilidoalphadichlorchinon, $C_6Cl_2(NHC_6H_5)_2O_2$,
Monanilidobetadichlorchinon;

Dianilidochlorchinon, $C_6ClH(NHC_6H_5)_2O_2$,
Monanilidotrichlorchinon, $C_6Cl_3(NH.C_6H_5)O_2$.

(LIEB. Ann. **228**. 322—39. Juni. Marburg.)

J. Meunier, *Über ein neues Verfahren zur Darstellung des Brenzkatechins.* Zur Verseifung des Benzolhexachlorides sind verschiedene Methoden angewendet worden. ROSENSTIEHL (**62**. 810) erhitzte es in zugeschmolzenen Röhren mit einer essigsauren Lösung von Silberacetat auf 160° und erhielt gechlorte Benzole, Silberchlorid und Substanzen, welche die Kupferlösung reduzierten, und die er für Glykoside hielt, ohne sie genauer zu charakterisieren.

Neuerlich haben zwei amerikanische Chemiker, LEEDS und EVERHARDT (**80**. 817), die Reaktion vereinfacht, indem sie das Hexachlorid mit Wasser auf 200° erhitzten. Auf diese Weise erhielten sie aber nur teerige Produkte.

Ohne Kenntnis von dieser Arbeit zu haben, hat der Vf. denselben Versuch ausgeführt, aber dabei nicht bloſs negative Resultate erhalten, sondern es gelang ihm, unter den Produkten der Reaktion Brenzkatechin und etwas gewöhnliches Phenol nachzuweisen. Die Versuche wurden in der folgenden Weise ausgeführt.

In Glasröhren von etwa 100 ccm Inhalt brachte man 0,5 g Hexachlorid mit 50 cm Wasser. Der Inhalt dieser Röhren wurde zur Beseitigung der anhaftenden Luft zum Sieden erhitzt, dann die Röhren mit Kohlensäure gefüllt und vor der Lampe geschlossen. Beim Erhitzen wurden sie horizontal gelegt, um die Berührungsfläche des Wassers mit dem Hexachlorid zu vergröſsern. Die Zersetzung wurde erst bei 180° wahrnehmbar; man erkennt sie an der braunen Färbung, welche das Wasser und die Substanz annimmt. Bei 190—200° geht die Zersetzung rasch und ist nach zehn Stunden vollendet. Die braune Flüssigkeit ist stark mit freier Salzsäure beladen. Man schüttelt sie mit Tierkohle und filtriert, um sie zu entfärben und von den kohligen Teilchen zu befreien, welche von einer zu weit fortgeschrittenen Zersetzung herrühren. Hierauf erschöpft man sie methodisch mit Äther und destilliert aus dem Wasserbade. Es bleibt als Rückstand eine schwarze Flüssigkeit, welche man rasch mittels eines warmen Luftstromes verdampft; auf diese Weise scheiden sich lange weiſse Nadeln ab, welche die Wände des Gefäſses, in dem man arbeitet, auskleiden. Nach dem Trocknen wird der Rückstand mit Benzin aufgenommen, welches nach dem Verdampfen innerhalb einer zähen Flüssigkeit Krystalle zurückläſst, die sich leicht mittels der Filterpumpe abtrennen lassen. Der im Trichter gebliebene feste Anteil wird nach dem Abpressen bei 50—60° sublimiert. Die prismatischen Krystalle, welche sich hierbei kondensieren, sind zuerst klein, wachsen aber bald und bilden groſse, schöne Blätter, deren Kanten eine Länge von mehr als 10 mm erreichen. Sie sind immer noch mit gechlorten Produkten imprägniert, von denen man sie durch Destillation befreien kann. In solcher Weise gereinigt, ergab die Analyse die Formel $C_6H_6O_2$. Die Substanz ist also ein Diphenol; Schmelzp. 104°. Dies ist der von FITTIG und MAGER für das Brenzkatechin angegebene Schmelzpunkt. Überdies zeigt der Körper auch mit letzterem in seinen Reaktionen vollständige Übereinstimmung. Er giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, welche auf Zusatz von Kali, Natron, Ammoniak oder Baryt rot wird; mit Alkalien oder alkalischen Carbonaten allein wird er erst grün und dann braun; auch mit Kaliumpermanganat wird er grün und mit Salpetersäure gelb; endlich reduziert er die Silbersalze.

Die durch die Filterpumpe abgetrennte klebrige Flüssigkeit besteht hauptsächlich aus Phenol, welches noch etwas Brenzkatechin in Lösung zurückhält.

Bei keiner der zahlreichen Operationen, welche der Vf. in dieser Weise ausgeführt hat, erhielt er jemals Pyrogallol, welches er anfangs erwartet hatte.

Wendet man zu den Versuchen ungereinigtes Benzolhexachlorid an, so erhält man stets flüssige, klebrige, in Wasser lösliche Produkte, welche an der Luft zu krystallinischen Nadeln erstarren. Diese bestehen aus Tetrachlorbenzol, welches in dem rohen Hexachlorid vorhanden war. Um sicher zu sein, daſs es nicht bei der Reaktion selbst entsteht, reinigte der Vf. die Substanz, deren er sich bedient hatte, zuvor vollständig und erhielt dann keine Spur von Tetrachlorbenzol. (C. r. **100**. 1591—93. [29.*] Juni.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

G. Bonnier und **L. Mangin**, *Über die Respiration der Pflanzen.* Die Vff. haben sich durch den Einspruch, welchen DEHÉRAIN und MAQUENNE (S. 533) gegen ihre Versuche erhoben haben, zu einer Wiederholung derselben entschlossen. Sie haben dabei genau das von DEHÉRAIN und MAQUENNE angewendete Verfahren beobachtet und die Resultate nochmals mit dem nach ihrer Methode erhaltenen verglichen. In beiden Fällen erhielten sie genau dieselben Zahlen, welche sie bereits früher veröffentlicht haben:

		Nach B. u. M.	Nach D. u. M.
Verhältnis $\frac{CO_2}{O}$	bei 0° . . .	0,97	0,97
	bei 15° . . .	0,98	0,99
	bei 35° . . .	0,97	0,98

Die Resultate stimmen also ganz und gar überein; man findet darunter nicht das von DEHÉRAIN und MAQUENNE zitierte Verhältnis 1,2. Überdies bestätigt sich das bereits früher von den Vff. erhaltene Resultat, dafs das Verhältnis der Gase zwischen sehr weiten Grenzen unabhängig von der Temperatur ist.

D. und M. haben angenommen, dafs die in den Geweben kondensierte Kohlensäure von den Vff. unberücksichtigt geblieben ist, was sie durch besondere Versuche erläuterten.

Sie liefsen in einer begrenzten Atmosphäre Blätter atmen und erhielten bei einem Versuche 1,05, bei einem anderen 1,40. Die Vff. haben auch diese Versuche unter denselben Bedingungen wiederholt und gefunden 0,99 und 0,98. Das Verhältnis variiert also nicht, demnach ist auch diese angenommene Fehlerquelle von keinem wahrnehmbaren Einflusse.

Da hiernach der Unterschied der beiden Beobachtungen nicht in einer fehlerhaften Methode begründet ist, so läfst sich nur annehmen, dafs er durch die Analysen veranlafst wurde. Um hierüber Klarheit zu gewinnen, haben die Vff. ihre Resultate kontrolliert, ohne irgend eine Gasanalyse auszuführen. Wie sie früher bereits angaben, genügt es, das Gefäfs, in dem die Blätter enthalten sind, mit einem Manometer zu versehen. Das Gefäfs befand sich in einer konstanten Temperatur, und deshalb geben die beobachteten Druckveränderungen den Sinn an, in welchem das Verhältnis der ausgetauschten Gase variiert. Ist dieses Verhältnis 1,2, wie D. und M. angeben, so müfste man eine beträchtliche Erhöhung des Druckes beobachten.

Nun hat sich aber stets entweder (bei reifen Blättern, für welche das Verhältnis 0,99 giebt), ein Gleichbleiben des Druckes gezeigt, oder (bei jungen Blättern, für die das Verhältnis 0,85 beobachtet wurde), eine beträchtliche Verminderung desselben. Diese Resultate stimmen also mit der Analyse überein. In keinem Falle wurde eine Druckzunahme gefunden, und insbesondere auch nicht mit Blättern, die vom Herbst an bis zur Mitte des Juni gesammelt wurden, während D. und M. für diesen Fall das Verhältnis 1,2 angeben.

Welchen Einfluſs die Pflanzenspezies hierauf ausübt, ist noch zu untersuchen. (C. r. **100.** 1519—22. [15.*] Juni.)

G. Cuboni, *Über die Stärkebildung in den Blättern des Weinstocks.* Mit Benutzung des von SACHS (**84.** 945) angegebenen Reagens zur Bestimmung des Stärkegehaltes in Pflanzenorganen hat Vf. zu ermitteln gesucht, in welcher Epoche die Stärkebildung in den Blättern beginne. In den Monaten März und April, also zur Zeit der ersten Blattbildung des Weinstocks, gelang es nie, auch bei hellem Sonnenschein, Stärke in den jungen Blättchen aufzufinden. Erst im Mai begann die Stärke aufzutreten, und ihre Quantität wuchs kontinuierlich bis zum Juli. Doch darf daraus nicht geschlossen werden, dafs die niedrigere Temperatur der Monate März und April die Stärkebildung verhindere; denn abgesehen von älteren Erfahrungen hierüber beobachtete Vf., dafs selbst Ende Oktober und im November bei kälterer Luft Stärkebildung in den älteren Blättern stattfinde. Andererseits zeigte sich, dafs auch im Hochsommer die jüngsten Blätter und Sprofsglieder, so lange sie nicht etwa einen Monat alt sind, der Stärkebildung nicht fähig sind. Diese ist also an einen gewissen Grad der Reife der Chlorophyllkörner gebunden, und junge Blätter und Sprofsspitzen sind unfähig, sich zu ernähren, leben vielmehr parasitisch auf Kosten der älteren Vegetationsglieder.

Nachdem durch eigene und fremde Versuche festgestellt war, dafs für die Blätter des Weinstocks in den meisten Fällen das direkte Sonnenlicht zur Stärkeproduktion notwendig ist, hat Vf. beobachtet, dafs in einem vorher stärkefreien Blatte schon nach einer Stunde Sonnenwirkung reichliche Stärkemengen nachgewiesen werden können; zwei Stunden intensiver Sonnenstrahlung genügten, um das Maximum der Stärkebildung hervorzubringen. Über die Auflösung der Stärke im Dunkeln wurde andererseits festgestellt, dafs binnen vier Stunden unter Stanniolbedeckung reichlich vorhandene Stärke ganz schwindet.

Interessant ist, dafs nicht alle Blätter eines Zweiges in gleichem Mafse fähig sind, Stärke unter dem Einflusse des Sonnenlichtes zu erzeugen. Die jüngsten bilden, wie erwähnt, gar keine Stärke, aber auch in den untersten Blättern ist nicht das Maximum der Stärkeproduktion zu treffen, sondern in denen der mittelsten Knoten; so wurde in einem angeführten Beispiele eines Zweiges mit sechzehn Blättern die meiste Stärke im sieben-

den bis elften Blatte gefunden, während das unterste weniger als die Hälfte der Maximalproduktion zeigte.

Von anderen Beobachtungen des Vf.s über die wichtige Frage der Stärkebildung und Umbildung seien noch folgende zwei angeführt:

Ein Ringelschnitt oberhalb und unterhalb eines Blattes, durch welches die Weichbastelemente unterbrochen werden, hat zur Folge, daſs in diesem so isolierten Blatte die Stärke nicht mehr im Dunkeln aufgelöst und umgebildet wird. Führt man jedoch einen ähnlichen Schnitt nur unterhalb, oder nur oberhalb des Blattes aus, so ist der gewöhnliche Prozeſs nicht gestört. Ebenso tritt die Stärkelösung und Umbildung in einem auch beiderseitig durch Ringelschnitte isolierten Blatte ein, wenn sich ihm gegenüber an demselben Knoten eine Blüten- oder Fruchttraube befindet.

Endlich hat Vf. festgestellt, daſs in chlorotischen Blättern, wie in solchen, welche von Peronospora viticola oder von der „Röte" befallen sind, keine Stärkebildung auftritt. (Rivista di Viticoltura 1885. Heft 1; Botan. Centr.-Bl. 1885. Nr. 5; Ntf. **18.** 224.)

F. Sestini und **A. Dicocco**, *Über die entkörnten Maiskolben als Futter.* Die Vff. haben wegen Mangel an Übereinstimmung der vorliegenden Analysen zwei Muster entkörnter Maiskolben analysiert. I. Von einem Versuchsfelde des k. landw. Instituts in Pisa und II. von einem Felde bei den Cascine, welches sehr spärlich gedünkt war.

Ihre Zusammensetzung war folgende:

	I.	II.
H_2O	11,50	13,75
Proteïnsubstanz	4,25	3,75
Fettkörper	0,52	0,63
Kohlenhydrate	46,16	36,42
Cellulose	35,12	43,82
Mineralsubstanz (= Reinasche)	2,45	1,63
	100,00	100,00
Gesamtstickstoff } in 100 Tln {	0,87	0,76
Proteïnstickstoff } luftr. Subst. }	0,68	0,60
P_2O_5 }	3,20	3,86
CO_2 } in 100 Tln. Rohasche {	16,40	10,60
Cl }	5,00	3,90.

Diese Zahlen nähern sich dem von Wolff (landw. Kalender 1867) und Knop (Agrikulturchemie 1868) gegebenen Mittel mit Ausnahme der Proteïnsubstanz, welche fast vollständig mit der von Moser (3,76 p. c.) gefundenen übereinstimmt.

Die entkörnten Maiskolben können im Notfalle zur Aushilfe als Futter gebraucht werden, besonders wenn wegen zu groſser Hitze Mangel an gewöhnlichen Fütterungsmitteln ist; eine Schwierigkeit, welche ihrem Gebrauche entgegensteht, ist die hohe Ausgabe, um sie zu zerpulvern. (Landw. Vers.-Stat. **32.** 7—8. Anf. Juli. Pisa.)

O. Hertwig, *Welchen Einfluſs übt die Schwerkraft auf die Teilung der Zellen?* Entgegen der Deutung Pflüger's, welcher auf grund seiner Experimente mit Froscheiern annahm, daſs die Schwerkraft die Richtung der Zellteilung beherrsche, kommt Vf. zu dem Ergebnisse, daſs dieselbe an sich keinen Einfluſs auf die letztere ausübe. Die erste Teilungsebene, welche bei künstlich in einer abnormen Stellung fixierten Froscheiern immer senkrecht ist, auch wenn die Eiaxe keine senkrechte war, nimmt bei Eiern mit äqualer Furchung (Echinodermen) die verschiedensten Stellungen zur lotrechten Axe ein. Sie hängt aber in erster Linie von der Organisation der Zelle selbst ab und wird direkt bestimmt durch die Axe des sich zur Teilung anschickenden Kernes. Diese ist aber abhängig von der Form und Differenzierung des den Kern umhüllenden Protoplasmas. Daher kann in einer Protoplasmakugel, wo der Kern zentral liegt („homaxones" Ei, Typus: Echinodermen) die Axe des sich teilenden Kernes in jedem beliebigen Radius liegen, in einem eiförmigen Protoplasmakörper dagegen nur im längsten Durchmesser. In einer kreisrunden Protoplasmascheibe liegt die Kernaxe parallel zur Oberfläche derselben in einem beliebigen Durchmesser des Kreises; in einer ovalen Scheibe dagegen wieder nur im längsten Durchmesser.

Dagegen übt die Schwerkraft insofern einen indirekten Einfluſs auf die Orientierung der Furchungsebenen im Raume aus, als sie, wenn sich im Ei verschieden schwere Substanzen finden, die gegenseitige Lagerung derselben bedingt. Das spezifisch leichtere Protoplasma liegt dann über dem schwereren Dotter, das Ei erhält dadurch eine bestimmte Axe, die die Mitte der Protoplasmascheibe (animaler Pol) mit der tiefsten Stelle der

Dottermasse (vegetativer Pol) verbindet. In der horizontalen Keimscheibe mufs sich dann auch die Kernaxe horizontal einstellen, die Furchungsebene daher eine senkrechte werden. Dafs bei den in Zwangslage befindlichen Froscheiern im PFLÜGER'schen Experimente die ersten Furchungsebenen immer senkrecht liegen, erklärt sich daraus, dafs sich Umlagerungen im Inneren der Kugel vollziehen, vermöge derer die leichtere protoplasmatische Substanz sich am oberen Pol einstellt. (Jenaische Zeitschrift f. Naturw. **18.** 175; Med. C.-Bl. **23.** 344.)

O. Kellner und **J. Sawano**, *Untersuchungen über die Veränderungen der Futtermittel beim Ansäuern in Mieten.* Die Gärung vegetabilischer Substanzen zum Zwecke der Bereitung von Sauerfutter, welche in ihren Hauptzügen als eine Milchsäuregärung zu betrachten ist, wird wesentlich begünstigt durch die Selbsterwärmung. Trägt man dafür Sorge, dafs die infolge der beginnenden Gärung auftretende Wärme abgeleitet wird, so verlaufen die chemischen Veränderungen weniger intensiv; die Zerstörung von Trockensubstanz und die Zersetzung von Eiweifs nehmen einen geringeren Umfang an. Es empfiehlt sich deshalb, gemauerten Mieten eine möglichst grofse Wandfläche zu geben, d. i. dieselben schmal und tief zu machen.

Bei der Gärung wasserreicher Vegetabilien unter Luftabschlufs findet kein merkbarer Stickstoffverlust statt. (Dieser Schlufs gestattet selbstverständlich nicht, auf die Vorgänge bei der Fäulnis übertragen zu werden, auf welche die Vff. sich die in ihrer Abhandlung beschriebenen Untersuchungsmethoden demnächst anzuwenden vorbehalten.) Die bisher hierbei beobachtete, oft sehr beträchtliche Verminderung des gebundenen Stickstoffes beruht auf einem Beobachtungsfehler. (Landw. Vers.-Stat. **32.** 57—71. Anf. Juli. Tokio, Landw. Institut.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. de Schulten, *Künstliche Darstellung des Strengits.* Verschiedene Chemiker, z. B. RAMMELSBERG (LIEB. Ann. **56.** 211), DEBRAY (Ann. Chim. Phys. [3.] **61.** 437) und ERLENMEYER (LIEB. Ann. **194.** 194) haben amorphe Produkte nahezu von der Zusammensetzung des Strengits erhalten. Der Vf. gewann kleine, sehr hübsche Krystalle, indem er in einer geschlossenen Röhre 26 ccm einer Lösung von $Fe_2Cl_6 + 12Aq$ in der halben Menge Wasser mit 4—5 ccm einer Phosphorsäurelösung von dem spez. Gewichte 1,578 mehrere Stunden lang auf 180—190° erhitzte. Die Krystalle sind mikroskopisch, von Rosafarbe, in Salzsäure löslich und unlöslich in Salpetersäure. Nimmt man weniger Phosphorsäure, so erhält man viel kleinere Krystalle, wendet man mehr an, so ist die Abscheidung der Menge nach geringer, oder die Flüssigkeit bleibt auch ganz klar. Im letzteren Falle tritt noch Krystallbildung ein, wenn man stärker erhitzt, aber in keinem Falle darf man über 210° gehen, weil sich dann kein Strengit, sondern grüne Krystalle eines basischen Phosphates bilden, welches der Vf. noch nicht näher untersucht hat. Die Zusammensetzung der Rosakrystalle stimmt mit der des natürlichen Strengits, $Fe_2(PO_4)_2 + 4H_2O$, überein.

Die künstlich dargestellten Krystalle besitzen bei 15° das spez. Gewicht 2,74, der natürliche dagegen 2,87 (NIES, Jahrb. f. Min. 1877. 8.). Der Vf. hat eine Probe von natürlichem Strengit mit Kaliumquecksilberjodidlösung geprüft und gefunden, dafs das spez. Gewicht desselben zwischen 2,70 und 2,80 liegt.

In krystallographischer Beziehung scheint das künstliche und das natürliche Produkt nicht identisch zu sein, denn letzteres ist orthorhombisch und ersteres monoklin. (C. r. **100.** 1522—23. [15.*] Juni.)

7. Analytische Chemie.

A. Houzeau, *Rasche Bestimmung des Gesamtstickstoffes in Substanzen, welche ihn zugleich als organischen, ammoniakalischen und Salpeterstickstoff enthalten.* Indem der Vf. ältere Methoden miteinander verband, gelangte er zu einer Bestimmungsweise des Stickstoffes, welche auf folgenden Prinzipien beruht:

1. Vollständige Umwandlung der stickstoffhaltigen Substanzen in Ammoniak durch Glühen mit einem Gemenge von Natriumacetat, Natriumhyposulfit und Natronkalk. 2. Absorption des Ammoniaks durch ein genügend grofses Volum Wasser. In der Praxis ist hierzu nur eine titrierte Säure, Natronkalk und ein aus Natriumacetat und Natriumhyposulfit bestehendes Salzgemenge erforderlich.

Um letzteres darzustellen, schmilzt man im Wasserbade 50 g von jedem Salze im

Krystallwasser, pulverisiert die Masse nach dem Erkalten fein und bewahrt sie in wohl verschlossenen Gefäfsen auf.

Soll hiermit eine Stickstoffbestimmung ausgeführt werden, so bringt man in das untere Ende einer Verbrennungsröhre etwa 2 g des gepulverten Salzgemenges, gemischt mit grob gestofsenem Natronkalk und darüber eine mehrere Zentimeter lange Schicht desselben Natronkalkes. Man wägt dann 0,5 g der zu analysierenden gepulverten Substanz ab, mischt sie mit 10—15 g des Salzgemenges und mit 10 g fein gepulvertem Natronkalk sehr innig, bringt das Gemenge in die Röhre und füllt letztere noch mit Natronkalk in üblicher Weise auf. Die Erhitzung erfolgt wie gewöhnlich von vorn nach hinten. Das am Ende der Röhre enthaltene Salzgemenge liefert beim Glühen ungefähr 200 ccm eines unwirksamen Gases, welches zur Verdrängung des Ammoniaks aus der Röhre bestimmt ist.

Zu wissenschaftlichen Untersuchungen wird das Ammoniak in einer WILL'schen Kugelröhre aufgefangen, welche zur Hälfte mit durch Lackmus weinrot gefärbtem Wasser angefüllt ist. Die Neutralisation des Ammoniaks geschieht in dem Mafse, wie es sich entwickelt, in der WILL'schen Röhre selbst mittels einer Quetschhahnpipette, welche über der Öffnung der Röhre aufgestellt ist. Letztere ist zu diesem Zwecke nicht wie gewöhnlich schief, sondern gerade nach oben gerichtet. Die Mischung der titrierten Säure mit dem ammoniakalischen Wasser geschieht automatisch durch die sich entwickelnden Gasblasen.

Die titrierte Säure, welche der Vf. benutzt, ist so präpariert, dafs 1 ccm genau 0,01 g Stickstoff entspricht. Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter giebt somit zugleich die Menge des in der Substanz enthaltenen Stickstoffes in Milligrammen an. Bei technischen Analysen wendet man statt des zerbrechlichen Kugelapparates ein gewöhnliches Gasableitungsrohr an, welches in 1 dcl Wasser taucht. (C. r. **100**. 1445—47. [8.*] Juni.)

Antonio Longi, *Analytische Studie über den Stickstoff des Ammoniaks, der amidamidischen und amidaminischen Verbindungen, welche in den Naturprodukten enthalten sind.* Unter amidamidischem Stickstoff versteht der Vf. den der Gruppe NH_2 (Amid) oder eines seiner Substitutionsderivate, welches die Funktionen von Amid ersetzt; amidaminischer Stickstoff dagegen ist der der Gruppe, welcher die Funktionen des Amins ersetzt. Vf. ist durch seine Untersuchungen zu folgenden Resultaten gekommen.

1. Die Ammonsalze werden durch Behandlung mit Magnesiamilch im luftleeren Raume und bei einer Temperatur von 38—40° vollständig zersetzt, und das resultierende Ammoniak kann genau bestimmt werden, wenn man es in titrierter Schwefelsäure auffängt.

2. Die Amide (Asparagin und Harnstoff), der gleichen Behandlung wie in 1 unterworfen, geben entweder keinen Stickstoff (oder NH_3) ab, oder die Menge desselben ist so klein, dafs sie nicht genau bestimmt werden kann.

3. Daher kann unter den obigen Bedingungen das Ammoniak der ammonischen Verbindungen, die mit amidischen Verbindungen vermischt sind, bestimmt werden.

4. Man kann, nachdem der ammonische Stickstoff, wie in 3 bestimmt ist (nachdem das amidische NH_2 durch Kochung mit verdünnten Mineralsäuren in NH_3 übergeführt wurde), die Bestimmung des ammonischen und amidamidischen Stickstoffes komplessiver Weise vervollständigen und daher aus der Differenz die Quantität des der amidischen Gruppe NH_2 angehörenden Stickstoffes erhalten.

5. Durch die kalte Einwirkung von salpetriger Säure auf Lösungen von Amidkörpern (Leucin und Asparagin), die vorher mit verdünnter Schwefelsäure gekocht waren, wird diejenige Menge Stickstoff erhalten, welche die doppelte Quantität des in den Amidkörpern vorhandenen amidaminischen Stickstoffes repräsentiert.

6. Die bei den Untersuchungen von reinen Ammonsalzen und Amidkörpern befolgten Methoden, angewandt zur Bestimmung des ammonischen, amidamidischen und aminischen Stickstoffes, der in den Naturprodukten enthalten ist (hauptsächlich vegetabilischen), bieten keine praktischen Schwierigkeiten, aber es sind noch weitere Studien nötig, um die richtigen Bedingungen der Anwendung dieser Methoden festzustellen und die Genauigkeit der erhaltenen Resultate zu sichern. (Landw. Vers.-Stat. **32**. 15—56. Anf. Juli. [August 1884.] Pisa.)

James H. Stebbins, *Über die Bestimmung von Stickstoff in aromatischen Verbindungen nach der Kjeldahl'schen Methode.* Nachdem der Vf. bei der Analyse verschiedener Düngemittel nach der KJELDAHL'schen Methode gute Resultate erhalten hatte, versuchte er die Anwendung derselben auch auf aromatische Verbindungen, doch mit weniger gutem Erfolge.

Er fand in p-Toluidin 10,69 p. c. (ber. 13,17); desgleichen mit Quarzsand gemischt 11,44 (ber. 13,17); Diphenylamin mit Sand 7,78 (ber. 8,28); Azobenzol mit Sand 14,00

(ber. 15,38); Dinitrobenzol mit Sand 7,84 (ber. 16,66); Dinitrobenzol mit Zucker und Sand 16,12 (ber. 16,66); Metanitranilin mit Zucker und Sand 20,14 (ber. 20,29); Orthonitrophenol mit Zucker und Sand 9,74 (ber. 10,07.)

Es scheint demnach, dafs die KJELDAHL'sche Methode nur mit solchen Körpern gute Resultate giebt, welche leicht zersetzt werden und dabei ihren Stickstoff als Ammoniumsulfat abgeben. Die Flüchtigkeit der Verbindung bildet bei diesem Prozesse nicht die Fehlerquelle, denn KJELDAHL selbst hat Körper, wie Trimethylamin etc. analysiert und gute Resultate erhalten. (Journ. Am. Chem. Soc. **7**. 108—12.)

H. Hager, *Diphenylamin und krystallisiertes Phenol als sehr scharfe Reagenzien auf Nitrate, Nitrite, Salpetersäure und salpetrige Säure.* Die Reaktion auf Stickstoffsäuren mittels Schwefelsäure und Ferrosulfat ist einesteils keine scharfe und erfordert in ihrer Ausführung eine gewisse Routine. Dieselbe ersetzte Vf. (**83**. 650; **84**. 47) durch eine sogen. Dütenprobe und (**84**. 62) durch die Reaktion mit farblosem Phenol. Diese Reaktion mit Phenol eignet sich besonders zur Prüfung der Ferri- und Mangansalzlösungen, bei denen das Resultat der Prüfung in einer sehr dunkeln Färbung besteht. Sie ist nicht nur eine schärfere, sondern auch eine bequemere, als die Reaktion mit Schwefelsäure und Ferrosulfat.

Vor dreizehn Jahren empfahl E. KOPP das Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$, als Reagens auf Salpetersäure und Salpetrigsäure in der konzentrierten Schwefelsäure. Parallelversuche liefsen bald erkennen, dafs das Diphenylamin als ein äufserst scharfes Reagens auf die Stickstoffsäuren anwendbar ist, dafs es sogar alle anderen Reagenzien dieser Art überflügelt, es kommt nur darauf an, ihm die richtige Form für diesen Zweck zu geben und es richtig anzuwenden. Zur Prüfung der Ferrisalze auf Verunreinigungen mit Stickstoffsäuren eignet es sich nicht, und mufs dem Phenol, obgleich etwas weniger scharf in dieser Reaktion, der Vorzug bleiben, oder man wendet das Diphenylaminreagens auf das Destillat aus der Ferrisalzlösung an, was aber wiederum ein umständliches Vorgehen beansprucht, obgleich nur 1—2 ccm Destillat genügen.

Diphenylamin bezieht man vom Drogisten (100 g = 2,40 M), und 4—5 g reichen, als Reagens angewendet, viele Jahre aus. Es ist also ein billiges Reagens.

Diphenylamin entsteht beim Erhitzen des Anilinhydrochlorides oder salzsauren Phenylamins, $(C_6H_5.NH_2.HCl)$, mit Anilin (Phenylamin, $C_6H_5.NH_2$) oder beim Erhitzen des Phenols (Carbolsäure, $C_6H_5.OH$) und Anilins mit Zinkchlorid, oder durch Einwirkung des Anilins auf Chlorhydrat, $(Cl_2.10H_2O)$, unter einem sehr hohen Drucke und bei 250° C. Es bildet farblose, bei 45° C. schmelzende Plättchen von angenehmem Geruche und gewürzhaft brennendem Geschmacke. In Wasser ist es unlöslich, auch nicht in verdünnten Säuren löslich, aber leicht löslich in Weingeist und Äther. Die Lösung zeigt schwache alkalische Reaktion. Seine Salze werden durch Wasser zersetzt.

Diphenylamin hält Vf. als Reagens in zwei Formen zur Hand, die eine derselben ist eine Lösung von 1 g Diphenylamin in 30 ccm wasserfreiem Weingeiste unter der Signatur: Diphenylaminum solutum. Die andere Form ist ein Gemisch dieser weingeistigen Lösung mit dem fünf- bis sechsfachen Volum reiner konzentrierter Schwefelsäure unter der Signatur: Diphenylaminsulfatlösung oder Diphenylaminum sulfuricum solutum. Beide Lösungen sind von gelblicher Farbe. Würde die Schwefelsäure mit der weingeistigen Lösung blaue Färbung annehmen, so ist die Säure auch mit Stickstoffsäuren verunreinigt. Zur Prüfung der Schwefelsäure genügt es, etwa 1 ccm mit zwei bis drei Tropfen jener weingeistigen Lösung zu versetzen. Die geringste Spur Stickstoffsäure wird sofort durch eine dunkelblaue Farbe angezeigt. Dieses Blau hat Bestand. In mit Wasser verdünnten Flüssigkeiten ist diese Färbung meist eine vorübergehende, indem sie in Grün oder Braun oder Gelb übergeht.

Die blaue Färbung wird auch durch alle solche Substanzen hervorgerufen, welche ihren Sauerstoff leicht abgeben.

Zu diesen Substanzen gehören: Chromsäure, Manganioxyd, Ferrioxyd, Arsensäure, Jodsäure, Chlorsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure und die Salze dieser Substanzen, ferner Chlorgas. Sind also diese Substanzen in mehr als Spuren gegenwärtig, so kann das Diphenylamin nicht als Reagens auf die Stickstoffsäuren zur Anwendung kommen, oder man stellt aus den sauren Lösungen Destillate her, welche man mittels des Diphenylamins prüft.

Die Reaktion kann gehindert werden durch Substanzen, welche begierig Sauerstoff binden, wie z. B. Manganooxyd, Ferrooxyd, Arsenigsäure, Oxalsäure und die Salze dieser Stoffe.

Will man mittels Diphenylamins auf Salpetersäure und Salpetrigsäure reagieren, so mufs man die Gewifsheit haben, dafs keine oder mehr als sehr entfernte Spuren jener Sauerstoff abgebenden und Sauerstoff aufnehmenden Substanzen nicht vorhanden sind.

Freies Chlor könnte durch Aufkochen beseitigt werden. Arsensäure giebt nur unter gewissen Umständen Sauerstoff ab, und es ist dieselbe, nur in kleinen Spuren vertreten, der Reaktion gerade nicht hinderlich.

Die Reaktion kann in verschiedener Weise ausgeführt werden, je nachdem man nur eine weingeistige Diphenylaminlösung oder jene Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure zur Hand hat.

In einen etwa 1 cm weiten Reagiercylinder giebt man ungefähr 1 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure und 3—4 Tropfen der Lösung des Diphenylamins in 30 Tln. wasserfreiem Weingeiste, mischt unter Agitation und giebt dann von der zu prüfenden verdünnten Flüssigkeit ungefähr 3—4 ccm in der Weise hinzu, dafs sie an der Innenwand des Cylinders sanft niederfliefst und sich über der Schwefelsäureschicht lagert. Je nach dem Umfange gegenwärtiger Stickstoffsäuren nimmt das Niveau der Schwefelsäure alsbald oder nach und nach eine kräftig blaue Färbung an, deren Umfang bei sanftem Rütteln des Cylinders zunimmt. Jene Mischung aus weingeistiger Diphenylaminlösung und Schwefelsäure kann selbstverständlich durch die Diphenylaminsulfatlösung ersetzt werden, wenn man dieselbe zur Hand hat.

In diesem Falle läfst sich die Reaktion noch besser und kräftiger ausführen. Wenn man nämlich in ein 1 cm weites und 8—9 cm langes Reagierglas 3—4 ccm der zu prüfenden verdünnten Flüssigkeit eingiefst und nun von der Diphenylaminsulfatlösung 1 bis 1,5 ccm in der Weise einfliefsen läfst, dafs diese Lösung an der Innenwand sanft niedergleitet und sich am Grunde der zu prüfenden Flüssigkeit ansammelt. Sind Spuren der Stickstoffsäuren, Nitrate oder Nitrite gegenwärtig, so färbt sich hierbei gewöhnlich die ganze Diphenylaminsulfatlösungsschicht blau. Dieses letztere Verfahren ist in seiner Wirkung um vieles schärfer, als das erste. In Fällen, in welchen Vf. mit dem ersten Verfahren nur schwaches Resultat erhielt, ergab das letztere Verfahren kräftig blaue Färbung. Ein Weingeistgehalt der zu prüfenden Flüssigkeit beirrt die Reaktion nicht.

Die Schärfe der Reaktion ergiebt sich daraus, dafs ein Gemisch aus einem Tropfen der offizinellen (30 prozent.) Salpetersäure mit 60 ccm Wasser die eingegossene Diphenylaminsulfatlösung noch kräftig dunkelblau tingiert.

Wenn es sich um den Nachweis noch geringerer Spuren der Stickstoffsäuren handelt, wenn auf Zusatz der Diphenylaminsulfatlösung z. B. kaum oder nicht eine Blaufärbung eintritt (z. B. bei einer Mischung eines Tropfens der 30 prozent. Salpetersäure mit 120 bis 150 ccm Wasser), so befolge man folgenden Reaktionsmodus:

In das etwa 1 cm weite Reagierglas giebt man etwa 2,5—3 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit und dann 1—1,5 ccm der Diphenylaminsulfatlösung und wartet eine Minute, ob sich das Niveau der letzteren blau färbt, wenn nicht, so agitiert man, und wenn auch hierbei keine Färbung eintritt, so bewirkt man völlige Mischung. Dann giebt man etwa 1 ccm der reinen konz. Schwefelsäure hinzu, so dafs sich diese am Grunde der Mischung ansammelt. Alsbald färbt sich das Niveau der Schwefelsäure dunkelblau, wenn eben jene schwache Spur Salpetersäure gegenwärtig ist. Diese blaue Färbung zeigt in der Ruhe 30—60 Minuten dauernden Bestand.

Wenn in dieser Weise verfahren wurde, so erlangte Vf. noch bei einer Mischung von einem Tropfen der 30 prozent. Salpetersäure mit 200 ccm Wasser eine kräftige Blaufärbung des Schwefelsäureniveaus. Eine noch schärfere Reaktion auf Stickstoffsäuren dürfte wohl schwerlich aufgefunden werden.

Da das Diphenylamin, gelöst in konz. Schwefelsäure, gleichzeitig ein sehr scharfes Reagens auf Chlor ist, und die Ursachen der Reaktion, ob nämlich Spuren Stickstoffsäuren oder freie Chlorspuren vorliegen, zu erforschen sind, so dient hierbei die Reaktion mit Phenol als Auskunftsmittel, welcher Reaktion auch eine grofse Schärfe beigelegt werden kann, wenn man ebenfalls zur konzentrierten Schwefelsäure greift, wie folgendes Beispiel zeigt.

Giebt man von einer Mischung aus einem Tropfen Salpetersäure und 50 ccm Wasser 5—6 ccm in einen Reagiercylinder, dazu 2—3 ccm Salzsäure (25 prozent.), dann einige Phenolkrystalle und erhitzt auf 80—90° C., so tritt keine Reaktion ein. Setzt man nun der Flüssigkeit 1—2 ccm konz. Schwefelsäure in der Weise zu, dafs dieselbe an der Innenwand des Cylinders niedergleitend, sich am Grunde der Flüssigkeit ansammelt, so nimmt die Berührungsfläche zwischen Schwefelsäure und der wässerigen salzsauren Flüssigkeit eine gelbrote oder kräftig rote Färbung an und bildet nach einer Minute eine schön rote, 1—2 mm dicke Schicht.

Die vom Vf. angegebene Reaktion des Phenols auf Salpetersäure und Salpetrigsäure besteht darin, dafs man die zu untersuchende Flüssigkeit mit Salzsäure stark sauer macht, etwa mit $^1/_3$ Volum der 25 prozent. Salzsäure versetzt, nun einige Phenol- oder Carbolsäurekrystalle dazu giebt und bis auf 80—90° C, erhitzt. Bei Gegenwart jener Stickstoffsäuren tritt rote oder dunkle Färbung ein. Dieses Reaktionsverfahren wird also um ein

bedeutendes verschärft, wenn man es dem Verfahren mit Diphenylamin parallelisiert und reine konzentrierte Schwefelsäure auf die salzsaure phenolhaltige Flüssigkeit einwirken läfst. Durch diese Phenolreaktion werden nur jene Stickstoffsäuren angezeigt, nicht aber Chlor. Wenn bei Anwendung der Diphenylaminreaktion also eine Blaufärbung eintritt, und man will erfahren, ob die Reaktion durch Spuren Stickstoffsäuren oder freien Chlors erzeugt wird, so greift man zu der Reaktion mit Phenol und konz. Schwefelsäure.

Bei Anwendung der Reaktion mit Diphenylamin wendet man ferner die zu untersuchende Flüssigkeit immer in einem so verdünnten Zustande an, dafs die Stickstoffsäuren nur in starken Spuren vertreten sind.

Bei der Prüfung von Ferrisalzlösungen, Arsensäurelösungen etc. auf Gehalt an Spuren Stickstoffsäuren benutzt man nur die Reaktion mit Phenol. Die Gründe, weshalb die Reaktion mit Diphenylamin bei Substanzen, welche Sauerstoff leicht abgeben, nicht passend ist, sind oben schon mitgeteilt. (Pharm. C.-H. **26**. 277—79.)

H. Hager, *Diphenylamin, ein sehr scharfes Reagens auf freies Chlor.* So wie Diphenylamin ein äufserst scharfes Reagens auf Salpetersäure und Salpetrigsäure ist, ebenso scharf, vielleicht noch viel schärfer, reagiert es auf freies Chlor. Die Anwendung dieses Reagens auf Chlor weicht nicht von der im vorstehenden Artikel angegebenen ab. Bequem ist die Anwendung der Diphenylaminsulfatlösung, bestehend aus 1 Vol. einer 3,3-prozentigen Diphenylaminlösung in wasserfreiem Weingeiste und 5 Vol. reiner konzentrierter Schwefelsäure. Die auf Chlor zu prüfende Flüssigkeit wird zu 4—5 ccm in einen 1 cm weiten Reagiercylinder gegeben und nun von jener Diphenylaminsulfatlösung soviel dazu gegossen, dafs dieselbe, an der Innenwand des Cylinders niedergleitend, sich am Boden des Cylinders ansammelt.

Je nach dem Mafse des gegenwärtigen Chlors färbt sich das Niveau der Diphenylaminsulfatschicht alsbald oder im Verlaufe einer Minute blau. Selbst bei sehr unbedeutenden Spuren Chlor, welche durch Stärkepapier nicht angezeigt wurden, trat die Reaktion ein. Noch kräftiger fällt die Reaktion auf entfernte Spuren Chlor aus, wenn man von der zu prüfenden Flüssigkeit 3—4 ccm in das 1 cm weite Reagierglas giebt, dann etwa 1—1,5 ccm der Diphenylaminsulfatlösung mit der oben angegebenen Vorsicht eingiefst, so dafs beide Flüssigkeiten zwei Schichten bilden. Wird nun plötzlich agitiert, so dafs Mischung erfolgt, so tritt sofort eine kräftige Blaufärbung ein, welche jedoch nur eine momentane ist und sofort schwindet. Während der Agitation hält man weifses Papier in schräger Lage zum Cylinder, um eine etwaige schwache Blaufärbung sicher zu erkennen. Bei Gegenwart starker Spuren Chlor hat die Blaufärbung eine längere Dauer.

Wäre bei der Mischung des Reagens mit einem zwei- bis dreifachen Volum der zu prüfenden Flüssigkeit keine erkennbare Färbung eingetreten, denn nur in dem kurzen Momente, in welchem die Mischung geschieht, zeigt sich die Blaufärbung, wenn es sich nämlich um den Nachweis sehr schwacher Spuren Chlor handelt. Nach der Mischung ist die Farbe verschwunden.

Wenn man nun reine konzentrierte Schwefelsäure an der Innenwandung des Cylinders auf den Grund der farblosen Flüssigkeit niederfliefsen läfst, so bildet das Niveau der Schwefelsäure, wenn jene schwachen Spuren Chlor gegenwärtig sind, eine auffallend kräftig blaue Schicht. Diese Schicht trat übrigens nicht ein, wenn an Stelle der Schwefelsäure die Diphenylaminsulfatlösung angewendet wurde.

Hieraus ersieht man, dafs sich die Reaktion nach Umständen sehr verschärfen läfst. Dieser Modus der Reaktion wäre also immer anzuwenden, wenn es sich um den Nachweis von sehr geringen Spuren Chlor handelt. Man giebt in den engen Reagiercylinder 1 ccm der Diphenylaminsulfatlösung und 2—3 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit. Tritt in der Ruhe und auch nicht beim Agitieren eine genügend blaue Färbung ein, so setze man zu der durch Agitation gemischten Flüssigkeit etwa 1 ccm der reinen konz. Schwefelsäure, so dafs sich diese am Grunde der Mischung ansammelt. Bei Gegenwart jener Spuren Chlor färbt sich die Schwefelsäure jetzt sogar ziemlich dunkelblau.

Auf freies Brom in Spuren reagiert Diphenylamin nicht. (Pharmaz. Centralh. **26**. 279—280.)

Kleine Mitteilungen.

Deutschlands Blei-, Silber- und Zinkproduktion im Jahre 1884. Nach dem Jahresberichte des Vereins für die berg- und hüttenmännischen Interessen im Aachener Industriebezirke pro 1884 war die Produktion an Blei, Silber und Zink in dem angegebenen Jahre die folgende:

1. Produktion an Blei und Silber.

	Blei				Silber	
	1884		1883			
	Blei t	Glätte t	Blei t	Glätte t	1884 kg	1883 kg
Preußen (außer Nassau und Hannover.)						
Stolberger Gesellschaft	15 983	100	13 753	27	26 770	23 989
Rheinisch-Nassauische Gesellschaft	6 177	—	6 457	—	6 062	5 953
Mechernicher Bergwerksverein	26 200	—	25 582	—	5 257	4 369
Commerner Bergwerksverein	—	—	1 640	—	—	525
A. Poensgen & Söhne	3 300	—	3 540	—	1 967½	1 757
Rothenbacher Hütte im Siegerland	36	285	44	342	793	886
Walther Cronekhütte bei Rosdzin (v. Giesche Erben)	5 403	646	5 154	841	3 071	3 397
Friedrichshütte bei Tarnowitz	11 351	1 127	9 561	1 102	6 671	5 755
Mansfelder Gewerkschaft	—	—	—	—	74 132½	68 463
	68 450	2 158	65 731	2 312		
Hannover.						
Oberharz	9 541	—	9 749	—	42 828	37 259
Unterharz	1 268	1 628	599	1 829	4 867	5 252
Nassau.						
Emser Hütte (Remy Hoffmann)	5 641	421	5 227	445	6 584½	7 418
Braubacher Hütte (Goldschmidt)	3 732	—	3 187	—	7 612	9 915
Sachsen.						
Freiberg	5 469	509	5 274	458	60 309½	58 946
zusammen	94 101	4 713	89 767	5 044	246 925	233 884
	98 814		94 811			

Außerdem wurden von mehreren Zinkhütten in Oberschlesien und einer Fabrik zu Charlottenburg im Jahre 1883 zusammen 556 t Blei als Nebenprodukt produziert; vom Jahre 1884 ist die entsprechende Zahl noch nicht bekannt.

Aus obiger Tabelle ergiebt sich eine Mehrproduktion von 4000 t (4,3 p. c.) Blei in 1884 gegen das Vorjahr, wovon rund 1000 t auf den Aachener Industriebezirk fallen, der Rest auf Friedrichshütte bei Tarnowitz, welche im nächsten Jahre ihre Produktion noch vermehren wird infolge größerer Quantitäten von Erz, welche ihr von den im reservierten Felde der Friedrichsgrube gelegenen Zinkerzgruben zufließen.

In Spanien hat die Bleierzförderung im Distrikte Linares abgenommen (von 106 000 t in 1883 auf 90 000 t in 1884), desgleichen die Produktion Spaniens im Südosten, indem die von dort exportierten Quantitäten silberhaltigen Bleies und Armbleies, resp. um 12 und 20 p. c. abgenommen haben. Man hat indessen seitdem wieder größere Erzaufschlüsse gemacht, die man mit großer Energie in Abbau nimmt. Während die Bleiproduktion in Nordamerika im Jahre 1883 an 143 957 t betrug, belief sie sich 1884 auf 139 897 t. Die Totalproduktion der Welt an Blei mag zwischen 450 und 500 000 t liegen, und zwar letzterer Zahl näher als ersterer.

Auch im Jahre 1884, wie in den Vorjahren sind die Bleipreise heruntergegangen; in Rotterdam pro 50 kg durchschnittlich von 7,708 auf 6,785 fl., in London pro engl. t für englisches Blei von 12,948 auf 11,331 Pfd. Sterl., für spanisches Blei von 12,574 auf 10,953 Pfd. Sterl.

Die Silberproduktion Deutschlands hat nach obiger Tabelle im Jahre 1884 rund um 13 000 kg oder 5,6 p. c. zugenommen, gegen 1879 um 69 000 kg oder beinahe 40 p. c. Die Vermehrung der Silberproduktion von Mansfeld und der Friedrichshütte ist ganz der Mehrproduktion der inländischen Gruben zuzuschreiben; in Freiberg und Clausthal entstammen $^2/_3$ der Produktion den inländischen Gruben, $^1/_3$ dem Import.

Die mittleren Silberpreise waren in den Jahren 1883 und 1884 resp. 50,591 und 50,663 Pence. (In der Quelle folgen interessante objektive Betrachtungen über Mono- und Bimetallismus.)

2. Zinkproduktion in den Jahren 1883 und 1884 in Europa.

Rheinprovinz und Westfalen (ohne Altenberg)	37 461	36 038 t
Schlesien	76 238	71 466
Belgien (ohne Altenberg)	40 449	38 095
Altenberger Gesellschaft in Belgien, Deutschland und Frankreich	52 532	50 015
Asturische Gesellschaft in Spanien und Frankreich	15 574	14 893
England	29 259	28 661
Österreich	4 000	4 540
Polen	4 227	3 789
	259 740	247 497 t.

Der Zinkpreis ist im Jahre 1884 wieder um 1—2 M. pro 100 kg gegen das Vorjahr gefallen. Derselbe betrug in Breslau resp. 28,02 und 29,42, und in London 28,88 und 30,65 M. Die gehoffte Hebung der Industrie in Frankreich, dem Hauptkonsumenten für Zink, ist nicht eingetreten, somit nicht eine Besserung des Zinkpreises, vielmehr hat sich derselbe noch verschlechtert infolge einer Vermehrung der Produktion um ca. 12 000 t 1884 gegen das Vorjahr. Auch ist das Zink zu seinem jetzigen niedrigen Preise gesunken, weil andere Metalle billig geworden sind und das Zink teilweise verdrängt haben und bei hohem Zinkpreise noch mehr verdrängt hätten.

Wäre Eisen teurer, so würde man zum Schutze gegen seine Zerstörung mehr Zink für Galvanisationszwecke anwenden. Wäre Bleiweiß nicht so billig, so würde man mehr Zinkweiß anwenden; Zinkblech, Bleiblech, verzinkte Eisenbleche können sich in mancher Beziehung ersetzen. Es mußte mit den Surrogaten auch das Zink im Preise fallen. Trotzdem mag es mit der Zukunft des Zinks doch besser aussehen, als mit der des Bleies.

Die Produktion des ersteren muß wegen seines seltneren Vorkommens und der weniger leichten Anlage einer Zinkhütte als einer Bleihütte abnehmen, es bleibt aber ein zu notwendiger Artikel, als daß es durch den etwa andauernden niedrigen Wert der anderen Metalle an seinem Aufschwunge verhindert werden könnte. (B.- u. H.-Ztg. **44.** 233—34.)

Frankreichs Kohlenproduktion im Jahre 1884.

Steinkohlen und Anthracit.

Geographische Gruppe der Becken	1883 t	1884 t
Nord und Pas de Calais	9 944 868	9 430 504
Loire	3 640 777	3 211 509
Gard	2 005 473	1 939 675
Bourgogne und Nivernais	1 635 580	1 605 631
Tarn und Aveyron	1 153 241	1 153 279
Bourbonnais	1 035 874	928 890
Auvergne	345 510	339 571
Hérault	277 898	272 659
Creuze und Corrèze	183 446	205 228
Vosges méridionales	207 455	192 017
Ouest	181 681	177 469
Westliche Alpen	147 202	167 885
Maures	424	401
Pyrenäen	—	—
Zusammen	20 759 429	19 624 718

Braunkohlen und Lignit.

Geographische Gruppe der Becken	1883 t	1884 t
Provence	520 201	451 937
Comtat	30 764	28 727
Vosges méridionales	10 459	10 101
Süd-Ouest	11 065	8 950
Haut-Rhône	1 966	2 776
Zusammen	574 455	502 491
Mineralkohlen überhaupt	21 333 884	20 127 209

Es zeigt sich somit im Jahre 1884 eine Abnahme der Produktion an Steinkohle und Anthracit um 1 134 711 t, an Braunkohle um 71 964 t und insgesamt um 1 206 675 t. (Annales des mines; Österr. Ztschr. **33**. 365.)

Die Herstellung von Druckplatten auf galvanoplastischem Wege, von H. R. SANKEY. Schon seit den letzten 37 Jahren wird auf dem „Ordnance Survey Office" der galvanoplastische Prozefs zur Herstellung von Duplikaten der für kartographische Zwecke gravierten Kupferplatten benutzt. Gegen 700 Exemplare können auf diese Art von jeder Platte abgedruckt werden; in der Regel werden aber nur 15 bis 20 Drucke auf einmal abgezogen, da dieselben vollständig ausreichen, um der Nachfrage zu genügen, und von Zeit zu Zeit Korrekturen und Zufügungen, wie z. B. für neue Eisenbahnlinien und Wege, auf den Abzügen vorgenommen werden müssen.

Hieraus folgt, dafs das galvanisch niedergeschlagene Kupfer sich leicht gravieren lassen mufs, d. h. es mufs ganz gleichartig, ohne eine Spur von Gries, und aufserdem so hart wie möglich sein. Weiches Kupfer läfst sich nicht gut gravieren, auch würden derartige Platten unter der Presse zu schnell verderben.

Ferner sind dicke Niederschläge notwendig, und wenn es sich um für Druckzwecke bestimmte Platten handelt, so müssen die Niederschläge auch von gleichmäfsiger Stärke sein.

Die Oberfläche, auf welcher der Niederschlag erfolgt, ist grofs und in den einzelnen Fällen nicht sehr verschieden.

Das ältere Verfahren genügte oben genannten drei Bedingungen vollständig, und eine kurze Beschreibung desselben dürfte nicht ohne Interesse sein.

Das Verfahren bestand darin, dafs man für jedes Bad ein SMEE'sches Element anwendete. Diese Elemente haben einen grofsen Umfang, nämlich 71,9 cm × 99 cm × 182 cm; die Platten waren 61 cm × 74 cm.

Diese Elemente müssen öfter aufgefrischt und alle drei Monate vollständig neu zusammengesetzt werden.

Jedes Bad enthält entweder eine grofse Aufnahmeplatte oder zwei kleinere, auf einen Untersatz gestellt, und selbstverständlich eine zur Auflösung dienende Platte. Das Bad und das dazu gehörende Element werden sehr nahe nebeneinander gestellt. Als Leitungen dienen Kabel, welche aus sieben Kupferdrähten von 2,7 mm Dicke bestehen.

Um eine gleichmäfsige Stärke des Niederschlages zu erhalten, werden die Platten horizontal gestellt und die Lösung durch Rütteln in Bewegung gehalten.

Es ist für nötig gefunden worden, die zur Auflösung dienende Platte über die zur Aufnahme dienende zu legen, eine Einrichtung, welche den Nachteil hat, dafs jede Unreinheit der aufzulösenden Platte durch ihre eigene Schwere auf die zum Niederschlage dienende Platte herabsinkt.

Das umgekehrte Verfahren ist versucht worden, aber es bildeten sich Luftblasen auf der Aufnahmeplatte, und die Lösung krystallisierte oft an der Auflöseplatte.

Ehe die Aufnahmeplatte ins Bad gelegt wird, mufs sie gehörig vorbereitet werden. Die Oberfläche wird mit Bimsstein abgerieben, dann mit Terpentin behandelt, um das Öl zu entfernen, und zuletzt mit einer Lösung von gewöhnlicher Soda und aufgelöstem Leim behandelt und gehörig abgespült, worauf das Trennungsmittel, bestehend in einer dünnen Lösung von Cyansilber und in Alkohol gelöstem Jod, angewendet wird.

Die zum Niederschlage dienende Lösung ist gewöhnliche saure Kupfersulfatlösung. (Nähere Angaben darüber später.)

Die Resultate, welche man auf diese Weise erhalten hat, waren ausgezeichnet, und die einzige Schwierigkeit bestand darin, immer genügend reines Kupfer für die aufzulösenden Platten zu erhalten. Es war aber ein kostspieliges Verfahren und die Behandlung der Elemente sehr lästig.

Es wurde daher beschlossen, einen Versuch zu machen, ob sich die Elemente nicht durch eine Dynamomaschine ersetzen liefsen.

Es ist bekannt, dafs die Güte und Beschaffenheit des niedergeschlagenen Kupfers von der Geschwindigkeit des Niederschlages abhängt, oder in anderen Worten, von der Stärke des Stromes, und dafs, wenn der Niederschlag sehr langsam vor sich geht, das entstehende Kupfer hart und spröde, wenn der Niederschlag aber schnell erfolgt, das Kupfer körnig und ohne Zusammenhang ist.

Es waren daher folgende Bedingungen zu erfüllen:

1. Die Stromdichte mufs zwischen gewissen Grenzen liegen.
2. Während des Niederschlages mufs der Strom möglichst konstant bleiben.

Zunächst wurde der Strom, welcher in den vorhandenen Bädern wirksam ist, gemessen; es geschah dies mit einem CARDEW'schen Ameter. Es zeigte sich, dafs in verschiedenen Bädern der Strom zwischen Platten von 7,7 Quadratfufs (0,73 qm) zwischen 23,4 und 26,4 Ampère schwankte. Zur Kontrolle wurde eine kleine Platte von 0,005 qm präpariert und Kupfer durch einen Strom von $^1/_3$ Ampère darauf niedergeschlagen.

Es hätte dies ungefähr einem Strome von 27,7 Ampère bei Anwendung der gröfseren Platten entsprochen. Der Kupferniederschlag war allem Anscheine nach von derselben Beschaffenheit, wie der in den grofsen Bädern erhaltene.

Es wurden aufserdem ungefähr $1^1/_2$ Pfd. (= 0,68 kg) Kupfer durchschnittlich in 24 Stdn. in jedem unserer alten Bäder niedergeschlagen, und dies entspricht einem Strome von 24 Ampère.

Man entschlofs sich daher, die Einrichtung so zu treffen, dafs die Dynamomaschine einen Strom von 30 Ampère durch jedes Bad senden sollte.

Um die zweite Bedingung zu erfüllen, nämlich die, den Strom vollständig konstant zu erhalten, mufste man eine sehr rasch und gleichmäfsig gehende Dampfmaschine zu beschaffen suchen. Man wählte eine rasch gehende Sechscylinder-Compoundmaschine mit Expansion von WILLANS, welche einen sehr zuverlässig wirkenden elektrischen Regulator besafs. Beides, Dampfmaschine und Regulator, haben alle Erwartungen auf das vollständigste befriedigt.

(Schlufs folgt.)

Inhalt: Arth, G., Einwirk. von wasserfreiem ammoniakal. Ammoniumnitrat auf einige Metalle 577. — Bohlig, E., Wie verhält sich chemisch reines Kaliumcarbonat zu salpetersaurem Silberoxyd? 577. — Bonnier, G., und L. Mangin, Über die Respiration der Pflanzen 581. — Cuboni, G., Stärkebildung in den Blättern des Weinstockes 582. — Deutschlands Blei-, Silber- und Zinkproduktion im Jahre 1884 589. — Didier, P., Sulfide des Cers und Lanthans 578. — Dixon, Zersetzung von Kohlensäure durch den elektrischen Funken 577. — Frankreichs Kohlenproduktion im Jahre 1884 590. — Hager, H., Diphenylmin und krystallisiertes Phenol als sehr scharfe Reagenzien auf Nitrate, Nitrite, Salpetersäure und salpetrige Säure 586; Diphenylamin, ein sehr scharfes Reagens auf freies Chlor 588. — Hertwig, O., Welchen Einfluss übt die Schwerkraft auf die Teilung der Zellen? 583. — Houzeau, A., Rasche Bestimmung des Gesamtstickstoffes in Substanzen, welche ihn zugleich als organischen, ammoniakalischen und Salpeterstickstoff enthalten 584. — Kellner, O., und J. Sawano, Untersuch. über die Veränderungen der Futtermittel beim Ansäuern in Mieten 584. — Longi, Ant., Analyt. Studie über den Stickstoff des Ammoniaks, der amidamidischen und amidaminischen Verbb. etc. 585. — Meunier, J., Ein neues Verfahren zur Darstellung des Brenzkatechins 581. — Morin, H., Einwirk. von Kadmium auf Ammoniumnitrat 578. — Niemeyer, M., Unters. über gechlorte Chinone und Hydrochinone 580. — Sankey, H. R., Herstellung von Druckplatten auf galvanoplastischem Wege 591. — Schulten, A. de, Künstl. Darstellung des Strengits 584. — Serrant, E., Asepto (o-phenylschwefl. Säure) 579. — Sestini, F., und A. Dicocco, Entkörnte Maiskolben als Futter 588. — Shenstone, W. A., Ein krystallis. basisches Kupfersulfat 578. — Stebbins, J. H., Bestimm. von Stickstoff in aromat. Verbb. nach der Kjeldahl'schen Methode 585.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 1—7 ist erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 32. **Chemisches** 12. August 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Charles S. H. Webster, *Chlorierung des Phloroglucins.* (Journ. Chem. Soc. **47.** 423—26. Juni; C.-Bl. 1885. 428.)

Adelbert Rössing, *Beobachtungen über innere Kondensationen.* Bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Salicylaldehyd entsteht die *o-Aldehydophenoxyessigsäure,* $C_6H_4\begin{cases}COH\\O.CH_2—COOH\end{cases}$, welche in grofsen gelben Blättern vom Schmelzp. 132° krystallisiert, beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt sublimiert und FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen reduziert. Kupfersulfat erzeugt in der konzentrierten wässerigen Lösung der Säure einen hellblauen Niederschlag, der sich in Ammoniak mit lasurblauer Farbe auflöst, Eisenchlorid giebt eine braune Fällung und Brom (in der heifsen wässerigen Lösung) einen schwer löslichen Niederschlag von Monobrom-o-Aldehydophenoxyessigsäure (Schmelzpunkt 163°). Die Alkali- und Erdalkalimetallsalze der Säure sind in Wasser sehr leicht löslich, krystallisieren jedoch gut beim starken Konzentrieren ihrer Lösungen. Das Silbersalz bildet grofse, konzentrisch gruppierte weifse Nadeln, die sich allmählich schwärzen. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen reduziert; Natriumdisulfit giebt mit der Aldehydosäure die Doppelverbindung $C_6H_4\begin{cases}CH.OH.NaSO_3\\O.CH_2—COOH\end{cases}$. Der *o-Aldehydophenoxyessigsäureäthyläther* entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der o-Aldehydophenoxyessigsäure und schmilzt bei 114°.

Die o-Aldehydophenoxyessigsäure verhält sich gegen Anilin abweichend von den übrigen aromatischen Aldehyden. Sie addiert nämlich beim Zusammentreffen mit Anilin die Elemente desselben und bildet damit eine Verbindung, welche die Eigenschaften einer Anilidosäure zeigt, d. h. mit Säuren wohl charakterisierte Salze bildet und sich in Ammoniak und Alkalilauge bei genügend vorsichtiger Einwirkung unverändert löst. Dieses *Anilinderivat der o-Aldehydophenoxyessigsäure* hat die folgende Konstitution:

$$C_6H_4\begin{cases}CH<\begin{matrix}OH\\NH.C_6H_5\end{matrix}\\O.CH_2—COOH\end{cases}.$$

Das salzsaure Salz desselben, $C_{15}H_{15}NO_4.HCl$, krystallisiert in hochgelben, bei 190—191° schmelzenden Nadeln, welche analysiert wurden, löst sich in Ammoniak und Alkalilauge auf, jedoch gelingt es nicht, die freie Anilinverbindung aus diesen Lösungen abzuscheiden, da schon beim gelinden Erhitzen derselben Anilin abgespalten wird. Die freie Anilinverbindung erhält man dagegen leicht, indem man eine alkoholische Lösung des Chlorides mit der genau äquivalenten Menge Natriumalkoholat versetzt. Die Flüssigkeit wird kurze Zeit erhitzt und nach dem Erkalten mit Äther vermischt. Aus der alkohol-ätherischen Lösung hinterbleibt beim Verdunsten das Anilinderivat als gelbliche zähe Masse, welche bis jetzt nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Das *saure schwefelsaure Salz* des

Anilinabkömmlings, direkt aus Schwefelsäure und dem Anilinderivate gewonnen, $C_{15}H_{15}NO_3.H_2SO_4$, krystallisiert in hochgelben, bei 186° schmelzenden Nadeln.

Die o-Aldehydophenoxyessigsäure vereinigt sich mit gleicher Leichtigkeit wie andere Aldehyde unter Abspaltung von Wasser mit *Phenylhydrazin* zu der Verbindung: $C_6H_4\begin{cases}CH = N_2HC_6H_5\\O.CH_2—COOH\end{cases}$, welche um 60° erweicht, aber erst bei 105° vollständig schmilzt.

Bei der Einwirkung oxydierender Agentien geht die o-Aldehydophenoxyessigsäure in eine Dicarbonsäure: die *Salicyloxyessigsäure*, $C_6H_4\begin{cases}COOH\\O.CH_2—COOH\end{cases}$, über. Diese stellt weifse Nadeln vom Schmelzpunkte 186—187° vor und verhält sich gegen Bromwasser wesentlich verschieden von der o-Aldehydophenoxyessigsäure, indem sie kein schwer lösliches Bromderivat bildet.

Ein nach der Formel $C_6H_4\begin{cases}COOH\\O.CH_2—CO_2C_2H_5\end{cases}$ zusammengesetzter Äther läfst sich voraussichtlich leicht durch Oxydation des oben beschriebenen o-Aldehydophenoxyessigsäureäthyläthers erhalten. Der *Salicyloxyessigsäurediäthyläther* wird beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in die erwärmte alkoholische Lösung der Salicyloxyessigsäure gebildet, und zwar als schwach aromatisch riechendes, hellgelbes Öl, welches sich weder krystallisieren, noch unzersetzt destillieren läfst. Das *Salicyloxyessigsäurediamid*, $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\O.CH_2—CONH_2\end{cases}$, resultiert beim Erhitzen des Salicyloxyessigsäurediäthyläthers mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 100° und krystallisiert in hellgelben Nadeln, welche bei 158° schmelzen.

Wird die o-Aldehydophenoxyessigsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhitzt, die noch heifse Lösung sodann in Wasser gegossen und mit Natronlauge übersättigt, so scheiden sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gelbe Krystallnadeln aus, welche aus heifsem Wasser umkrystallisiert werden können und bei 190° schmelzen. Die Elementaranalyse führte zu Zahlen, welche für die *o-Cumaroxyessigsäure*, $C_6H_4\begin{cases}CH = CH.COOH\\O.CH_2—COOH\end{cases}$, passen; auch die Analyse des Silbersalzes bestätigte diese Ansicht. Einwirkung von Natriumamalgam darauf führte zu einer öligen Säure, welche nicht weiter untersucht werden konnte. Dafs in der soeben erwähnten o-Cumaroxyessigsäure ein Zimmtsäureabkömmling vorliegt, erhellt aus ihrem Verhalten gegen Brom. Wird diese Säure in einem verschlossenen Gefäfse, unter Abhaltung des Lichtes, Bromdämpfen ausgesetzt, so bildet sich unter Addition von zwei Atomen Brom das *o-Cumaroxyessigsäuredibromid*, $C_6H_4\begin{cases}CHBr—CHBr—COOH\\O.CH_2—COOH\end{cases}$, vom Schmelzp. 219—220°.

Beim Erhitzen des Dibromides mit alkoholischer Kalilauge geht dasselbe in die *o-Propiolphenoxyessigsäure*, $C_6H_4\begin{cases}C\equiv C—COOH\\O.CH_2—COOH\end{cases}$, über; dieselbe stellt gelblich gefärbte kleine Krystalle vom Schmelzp. 208° vor.

Die bis jetzt angestellten Versuche, um durch Erhitzen der o-Aldehydophenoxyessigsäure, sowie der Salicyloxyessigsäure für sich allein oder mit konzentrierter Schwefelsäure, resp. Phosphorsäure, eine innere Kondensation herbeizuführen, d. h. unter Abspaltung von Wasser, Kohlensäure und Wasser u. s. f. die beiden Seitenketten dieser Verbindungen zu geschlossenen Atomketten zu vereinigen, sind alle gescheitert. Man gelangt jedoch zum Ziele, wenn man als Kondensationsmittel Natriumacetat und Essigsäureanhydrid anwendet. Wenn man ein Gemisch aus 1 Tl. o-Aldehydophenoxyessigsäure, 5 Tln. Essigsäureanhydrid und 4—5 Tln. wasserfreiem Natriumacetat rasch zum Sieden erhitzt, das Sieden ca. drei Stunden andauern läfst, die Flüssigkeit dann in kaltes Wasser gielst, mit Natronlauge übersättigt und durch die Flüssigkeit Wasserdämpfe leitet, so destilliert ein helles Öl, welches bei 170° siedet und den Geruch, sowie alle übrigen Eigenschaften des von R. Fittig und Ebers dargestellten *Cumarons*, $C_6H_4\begin{cases}CH\\O\end{cases}CH$ (**83**. 403) zeigt. Dasselbe bildet sich nach der Gleichung: $C_9H_8O_4 = C_8H_6O + H_2O + CO_2$; das Gemisch von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid wirkt ausschliefslich als wasserentziehendes Mittel.

Besser, als bei der Salicyloxyessigsäure, gelang es bei der o-Cumaroxyessigsäure, die Seitenketten derselben unter Wasserabspaltung zu einer geschlossenen Atomkette zu vereinigen. Erhitzt man die Auflösung der o-Cumaroxyessigsäure in konzentriertester Phosphorsäure einige Minuten lang, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, und gleichzeitig tritt ein zimmtartiger Geruch auf. Man erhält aus der Lösung eine bei 176° schmelzende Krystallmasse, welche durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder durch Erhitzen mit Alkalilauge in o-Cumaroxyessigsäure zurückverwandelt wird. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen zeigen, dafs die betreffende Substanz ein Anhydrid der o-Cumaroxyessigsäure

ist, welchem seiner Bildungsweise und seinen Eigenschaften nach die Konstitutionsformel des *o-Cumaroxyessigsäureanhydrids*, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH=CH-CO\\O.CH_2-CO\end{matrix}\rangle O$, zukommt. Dieses Anhydrid nimmt leicht zwei Atome Brom auf, wenn man es in einem geschlossenen Raume der Einwirkung von Bromdämpfen aussetzt; das *Dibromid* des o-Cumaroxyessigsäureanhydrids, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CHBr-CHBr.CO\\O.CH_2-CO\end{matrix}\rangle O$, krystallisiert in orangegelben Nadeln, welche gegen 213° schmelzen.

Wenn man das oben beschriebene Phenylhydrazinderivat der o-Aldehydophenoxyessigsäure mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, so scheidet Wasser aus der dunkelroten Lösung eine blaugrüne amorphe Substanz ab, welche sich in Alkohol mit tief blaugrüner Farbe und in Alkalilauge mit kirschroter Farbe löst. Aus der alkoholischen Lösung fällt Äther die Verbindung in blaugrünen Flocken, welche beim Trocknen zu einem harten, fast schwarzen, glänzenden, bei 108° schmelzenden Pulver zerfallen. Die empirische Formel der Verbindung ist der Analyse zufolge $C_9H_7NO_3$, und mithin aus dem erwähnten Phenylhydrazinderivate durch Abspaltung von Anilin entstanden. Die Versuche lehren, dafs bei der Bildung des Farbstoffes eine innere Kondensation zwischen dem am Benzolkerne haftenden Reste der Glykolsäure $O.CH_2—COOH$, und dem mit der in der Orthobeziehung dazu stehenden Methenylgruppe verbundenen Reste des Phenylhydrazins, $N_2H.C_6H_5$, stattfindet.

Man kann zu dem betreffenden Farbstoffe auch von dem Phenylhydrazinderivate des Salicylaldehydes aus gelangen; das letztere ist bereits von E. Fischer dargestellt und kurz beschrieben worden (Ber. Chem. Ges. **17**. 575). Diese Verbindung, das *o-Oxybenzylidenphenylhydrazin*, läfst sich leicht aus den alkoholischen Lösungen des Salicylaldehyds und Phenylhydrazins erhalten. Mit konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure erhitzt, spaltet sich der Körper unter teilweiser Verharzung in seine Komponenten, mit Natrium bildet er die Verbindung $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH-N_2HC_6H_5\\ONa\end{matrix}$.

Wenn man ein Gemisch aus gleichen Molekülen von o-Oxybenzylidenphenylhydrazin und Monochloressigsäure im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt, so erhält man ebenfalls den oben beschriebenen Farbstoff $C_9H_7NO_3$. Die Bildung des o-Cumaroxyessigsäureanhydrids und des Dibromids weist von neuem darauf hin, dafs aromatische Verbindungen existenzfähig sind, deren Seitenringe mehr als fünf, resp. sechs Glieder enthalten.

Wird o-Oxybenzylidenphenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler gekocht, so resultieren die Nadeln oder grofsen Prismen des bei 133° schmelzenden *Diacetyl-o-Oxybenzylidenphenylhydrazins*, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH=N_2C_2H_3O.C_6H_5\\O.C_2H_3O\end{matrix}$, bei dessen trockner Destillation vornehmlich Acetanilid und eine rotgelbe, stark stickstoffhaltige Substanz gewonnen wird; letztere scheint eine sehr hoch molekulare Verbindung und ein stickstoffhaltiger Abkömmling des Salicylaldehyds zu sein.

Das Diacetylderivat addiert leicht zwei Atome Brom, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH.N_2C_2H_3O.C_6H_5\\O.C_2H_3O.Br_2\end{matrix}$, jedoch liefs sich nicht entscheiden, an welche Stellen des Moleküls die beiden Bromatome sich anlagern. Das Dibromadditionsprodukt ist sehr leicht zersetzlich; mit Alkohol erhitzt, entsteht daraus u. a. das *Monoacetyl-o-Oxydibrombenzylidenphenylhydrazin*, $C_6H_2Br_2\langle\begin{matrix}CH:N_2HC_6H_5\\O.C_2H_3O\end{matrix}$, Schmelzp. 188°, welches beim Kochen mit Natronlauge in das Natriumsalz des *o-Oxydibrombenzylidenphenylhydrazins* übergeführt wird. Aus diesem macht Salzsäure das *o-Oxydibrombenzylidenphenylhydrazin*, Schmelzpunkt 148° $C_6H_2\langle\begin{matrix}CH:N_2HC_6H_5\\OH\end{matrix}\rangle$ frei. Letzteres wird durch Digestion mit Salzsäure im geschlossenen Rohre bei 100° in salzsaures Phenylhydrazin und ein unkrystallisierbares, gebromtes Kondensationsprodukt des Salicylaldehydes zerlegt. Kocht man die zweifach gebromte Monacetylverbindung mit Essigsäureanhydrid, so gelangt man zum *Diacetyl-o-Oxydibrombenzylidenphenylhydrazin*, $C_6H_2Br_2\langle\begin{matrix}CH=N_2.C_2H_3O.C_6H_5\\O.C_2H_3O\end{matrix}$, vom Schmelzp. 158°. (Inaug.-Dissert. 14. März 1885. I. Chem. Univ.-Laborat. Berlin.)

J. Baum, *Eine einfache Methode zur künstlichen Darstellung von Hippursäure und ähnlich zusammengesetzten Verbindungen.* Löst man Glykokoll in wenig Wasser, fügt einige Tropfen Natronlauge hinzu, schüttelt dann mit Benzoylchlorid, welches allmählich im Überschusse zugesetzt wird, und macht schliefslich mit Natronlauge stark alkalisch, so wird das Glykokoll fast vollständig in Hippursäure übergeführt. Aus der alkalischen Lösung hat man nun blofs nach dem Ansäuern das abgeschiedene Gemenge von Benzoe-

und Hippursäure zu trennen; was am einfachsten mit reinem Äther geschieht. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heifsem Wasser ist die Säure vollständig rein. Andere Säuren, welche nach der von CURTIUS (Ber. Chem. Ges. **17**. 1663) angegebenen Methode der Hippursäuredarstellung (Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glykokollsilber) gebildet werden, entstehen bei obiger Reaktion gar nicht oder nur in ganz kleinen Mengen. Das Alanin wurde in der nämlichen Weise mit Benzoylchlorid behandelt und dabei ein analoges Resultat erzielt. Das dabei durch Salzsäure abgeschiedene *Benzoylalanin* wurde zur Entfernung der Benzoesäure mit Petroleumäther wiederholt erhitzt und der Rückstand aus heifsem Äther umkrystallisiert. Die benzylierte Amidopropionsäure bildet weifse, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 165—166°. Dem Vf. ist es bis jetzt nicht gelungen, auch aus dem Taurin eine entsprechende Benzoylverbindung darzustellen. Beim Tyrosin ergaben sich ganz andere Verhältnisse, wie beim Glykokoll und Alanin. Es wurde nämlich bei der Einwirkung des Benzoylchlorides darauf ein weifses Pulver erhalten, dessen Untersuchung bewies, dafs mehrere Benzoylgruppen in das Molekül Tyrosin eingetreten sind. Vf. wird demnächst nähere Mitteilungen machen. (Ztschr. physiol. Chem. **9**. 465—68. 23. März. [20. Mai.] Freiburg i. B.)

Henry Gautier, *Über ein Monochlormethylbenzoyl.* Nach der Entdeckung des Methylbenzoyls von FRIEDEL hat man zwei Chlorderivate desselben dargestellt: das Mono- und das Dichlormethylbenzoyl. In beiden findet die Substitution in der Seitenkette statt; beide geben bei der Oxydation Benzoesäure und keine gechlorte Benzoesäuren.

Der Vf. hat einige Substitutionsprodukte dargestellt, indem er zuerst Acetylchlorid auf Phenylchlorid bei Gegenwart von Chloraluminium einwirken liefs. Nach verschiedenen Proben blieb er bei folgender Darstellungsweise stehen.

Man bringt in einen mit Rückfluſskühler zu versehenden Ballon 800 g C_6H_5Cl, 160 g C_2H_3OCl und 50 g Al_2Cl_6; um Verluste von C_2H_3OCl zu vermeiden, wird der Rückfluſskühler noch mit einer aufsteigenden, mit Kochsalz und Eis umgebenen Kühlschlange versehen. Man erhitzt dann, bis die Reaktion beginnt, welche von selber weitergeht; sobald sie nachläfst, fügt man Al_2Cl_6 in kleiner Quantität hinzu. Die Temperatur des Gemenges bleibt zwischen 50 und 60°.

Ist die Reaktion beendigt, so behandelt man mit Wasser, dekantiert, trocknet über Chlorcalcium und destilliert, wobei man zuerst das überschüssige Phenylchlorid und dann zwischen 225 und 235° 120 g einer gechlorten Flüssigkeit sammelt, welche nach dem Erkalten in Methylchlorid zu einer Masse gesteht. Man filtriert an der Pumpe und unterwirft die abgesogene Flüssigkeit von neuem der Abkühlung, worauf sich eine neue Menge von Krystallen derselben Substanz abscheidet. Wiederholt man dieses Verfahren mehrmals, so erhält man schliefslich ungefähr 120 g eines Öles, welches in Methylchlorid erstarrt, aber bei gewöhnlicher Temperatur sofort wieder flüssig wird. Die bei den successiven Filtrationen abgeschiedenen Krystalle, welche alle denselben Schmelzpunkt haben, werden gesammelt und abgepreſst. Man destilliert sie und erhält ungefähr 90 g eines bei 130—131° siedenden Produktes von der Zusammensetzung $C_6H_4ClCOCH_3$. Die Dampfdichte, nach dem Verfahren von MEYER in Diphenylamindampf bestimmt, ist 5,325 (gef.). Die Rechnung verlangt 5,345. Der Körper hat also die Zusammensetzung des Monochlormethylbenzoyls.

Um die Stellung des Chlors in bezug auf die Acetylgruppe zu bestimmen, wurde das Produkt der Oxydation unterworfen; 10 g desselben brachte man mit 1,200 ccm einer Lösung von 20 g MnO_4K und 5 g KOH in 1 l Wasser in einen Ballon. Nach fünf Minuten langem Sieden am Rückfluſskühler war die Flüssigkeit entfärbt. Man filtrierte zur Abscheidung des Manganoxydes, reduzierte das Volum durch Eindampfen auf ein Viertel und fällte durch HCl. Auf diese Weise erhielt man eine farblose Säure, welche nach dem Trocknen und Sublimieren genau bei 236° schmolz. Dies ist der von BEILSTEIN angegebene Schmelzpunkt der p-Chlorbenzoesäure. Das obige gechlorte Methylbenzoyl gehört also der Parareihe an.

Der Vf. wollte noch feststellen, ob der Körper nicht vielleicht eine kleine Menge der beiden anderen Isomeren enthielt.

Wenn er mit o- und m-Derivaten gemischt ist, so müssen die entsprechenden Säuren, da sie löslicher sind, als die p-Chlorbenzoesäure, in der filtrierten Lösung enthalten sein. Dieselbe wurde durch KOH neutralisiert, zur Trockne gedampft, mit Salzsäure aufgenommen und mit Äther geschüttelt, nach dessen Verdunstung eine saure Substanz übrig blieb, welche man reinigte, indem man sie von neuem in KOH löste und durch HCl fällte. Beim Sublimieren eines Teiles ergab sich 229° als Schmelzpunkt; das o-Derivat schmilzt bei 137°, das m-Derivat bei 152° und das p-Derivat bei 236°. Die Substanz ist demnach p-Chlorbenzoesäure, welche wahrscheinlich eine kleine Menge Verunreinigung enthält.

Das p-Chlormethylbenzoyl ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und schmilzt bei 20°

zu einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, welche leicht im Zustande der Überschmelzung verbleibt. Sein Geruch ist etwas pfefferartig und erinnert zugleich an den des Methylbenzoyls; spez. Gewicht 1,19 bei 20°, fast unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Äther in allen Verhältnissen mischbar. Wie das Methylbenzoyl selbst verbindet es sich nicht mit Natriumdisulfit. Durch Phosphorsuperchlorid wird es lebhaft angegriffen. Destilliert man das Produkt, so erhält man zuerst Phosphoroxychlorid, und die zurückbleibende Flüssigkeit zersetzt sich dann bei der Destillation.

Unterwirft man in der Kälte und in gleichen Mengen das p-Chlormethylbenzoyl und das durch Reinigung erhaltene Produkt (wahrscheinlich ein Gemenge der drei Isomeren) der Oxydation, so beobachtet man in Übereinstimmung mit den über die Oxydation der Disubstitutionsprodukte der aromatischen Reihe bereits bekannten Thatsachen, daſs die Flüssigkeit, welche nur das p-Derivat enthält, zuerst entfärbt wird. Hiernach glaubte der Vf., durch Oxydation mittels einer unzureichenden Menge MnO_4K das p-Derivat allein oxydieren und die beiden anderen Isomeren isolieren zu können.

Zu diesem Zwecke behandelte er 10 g des flüssigen Produktes mit 15 g MnO_4K in alkalischer Lösung, d. h. mit einer solchen Menge, welche nur $^3/_4$ zu oxydieren vermag. Nach Verlauf von zwölf Tagen war die Flüssigkeit entfärbt. Man schüttelte mit Äther, um das nicht angegriffene Öl zu sammeln, und unterwarf die nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Flüssigkeit von neuem der Oxydation. Die hierbei erhaltene Säure schmolz bei 236°. Es ist also immer noch p-Chlorbenzoesäure.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Phenylchlorid bei einer Temperatur von 50° bilden sich also nur geringe Mengen des o- und m-Derivates.

Es war noch schlieſslich zu untersuchen, ob die Temperatur einen Einfluſs auf die Bildung der Isomeren übt. Zu diesem Zwecke lieſs man das Acetylchlorid in ein Gemenge von Al_2Cl_6 und C_6H_5Cl eintropfen, welches im Sieden erhalten wurde. Unter solchen Bedingungen ist die Ausbeute infolge der unvermeidlichen Verluste von C_2H_3OCl sehr gering, aber das Verhältnis des p-Derivates zu dem übrigen ist annähernd dasselbe.

Man kann demnach sagen, daſs durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Phenylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid fast ausschlieſslich p-Chlormethylbenzoyl gebildet wird. (Bull. Par. **43**. 602—6. 20. Juni. Paris, École polytechnique.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

F. Müller, *Über einen durch Essigsäure fällbaren Eiweiſskörper im Harn.* Dieser fragliche Körper fällt durch Essigsäure aus dem Harn aus und ist im Überschuſs der Säure nur wenig löslich. Dennoch ist er kein Mucin, denn die Urine, aus welchen er in gröſserer Menge dargestellt worden war, zeigten keine Spur von schleimiger Beschaffenheit und auch mikroskopisch keine Spur von Schleim, Epithelien und reinen Blutkörperchen, ferner gab der Körper alle Eiweiſsreaktionen einschlieſslich der Biuretprobe beim Kochen; er wurde durch neutrales essigsaures Blei, durch Phosphorwolframsäure und durch Ferrocyankalium in saurer Lösung gefällt. Auch lieſs der gereinigte Körper bei längerem Kochen mit 2 p. c. Schwefelsäure keine Abspaltung einer reduzierenden Substanz erkennen, während dies beim Mucin der Fall ist, welches bekanntlich nach dem Kochen mit Säuren die Trommer'sche Zuckerreaktion giebt. Auch wurde bei einer vergleichenden Probe mit Mucin, welches Vf. aus Sputum herstellte, dieses durch Sättigung der verdünnten Lösung mit Magnesiumsulfat nicht gefällt, während der fragliche Körper dadurch aus dem Harn vollkommen niedergeschlagen wurde. Man hat es demnach mit einem wirklichen Eiweiſskörper zu thun und bleibt nur zu untersuchen, zu welcher Gruppe derselbe gehört. Die Annahme, daſs er mit jenem Teile des Serumglobulins identisch sei, der durch Essigsäure gefällt wird, war deshalb nicht gerechtfertigt, weil letzterer aus alkalischer Lösung fällt und sich im Überschusse des Fällungsmittels sofort wieder auflöst. Durch Kochen wird der fragliche Körper nicht oder nur teilweise gefällt, jedenfalls aber beim nunmehrigen Versetzen mit Essigsäure. Um eine Verwechslung mit dem unter gleichen Umständen niederfallenden harnsauren Natron zu vermeiden, ist es nötig, die Reaktion mit dem bis zum Sieden erwärmten und verdünnten Urin vorzunehmen. Salpetersäure fällt den fraglichen Körper nur, wenn er in gröſserer Menge vorhanden ist und mit dem Säurezusatze sehr sorgfältig verfahren wird; der geringste Überschuſs löst den Niederschlag wieder, besonders in der Wärme, ohne daſs derselbe beim Abkühlen der Mischung wieder auftritt. Salzsäure und Phosphorsäure haben ähnliche Wirkung. Durch starken Überschuſs von Alkohol wird der fragliche Körper aus dem Harn flockig gefällt; der filtrierte und gewaschene Niederschlag löst sich in Wasser fast vollständig und zeigt dann dieselben Eigenschaften wie der ursprüngliche Harn.

Auf Grund seiner Fällbarkeit durch Magnesiumsulfat, ferner beim Kochen und Zusatz von Essigsäure, schlieſslich sein Verhalten gegen Salpetersäure, muſs der fragliche

Körper zu den wirklichen Eiweifsstoffen gezählt werden, und dürfte es geboten sein, ihn auch bei der Eiweifsprobe im Urin zu berücksichtigen. (Mitt. aus der mediz. Klinik in Würzburg; Arch. Pharm. [3] **23**. 396—97.)

W. v. Knieriem, *Über die Verwertung der Cellulose im tierischen Organismus.* Für die Wiederkäuer ist dargethan worden, dafs ohne (cellulosehaltiges) „Rauhfutter" die so wichtige Funktion des Wiederkäuens nicht zu stande kommt, und dafs die Cellulose, insoweit sie zur Verdauung gelangt, analog den Kohlehydraten als Eiweifs- und Fettsparer wirkt. Vf. hat nun über die Verdaulichkeit und Verwertung der Cellulose bei nicht wiederkäuenden Pflanzenfressern (Kaninchen), sowie beim Hunde und Menschen ausgedehnte Versuchsreihen durchgeführt. Die Cellulose wurde sowohl im Futter, als im Kot nach Henneberg bestimmt (Extraktion mit verdünnter Säure, dann mit verdünnter Lauge, zuletzt mit Ätheralkohol). Beim Menschen, dessen Darm durch neuntägige animalische Kost rohfaserfrei gemacht war, wurden von der Rohfaser der Schwarzwurzel (Scorzonera) nur 4,4 p. c., von der des Kopfsalats 25,3 p. c. verdaut. Dagegen verdaute der Hund keine Spur der eingegebenen Rohfaser (Watte, Leinewand, Gras). Hühner, deren Verdauungsapparat durch zwanzigtägige Fütterung mit Milch und Fleisch rohfaserfrei gemacht war, verdauten ebenfalls nichts von der eingegebenen Rohfaser (Watte, Papier, Roggenstroh, Schnittkohl). Bei den Kaninchen ergab sich zunächst das bemerkenswerte Resultat, dafs bei rohfaserfreier Nahrung (Milch und Zucker) die Kotabsetzung unregelmäfsig vor sich ging, und weiterhin die Tiere verendeten; als Todesursache ergab die Sektion Verstopfung des Blinddarmes mit einer Glaserkitt ähnlichen, den Wandungen fest anhaftenden Masse. Bei dem relativ sehr langen Darm der Pflanzenfresser und bei der langsamen Kotwanderung tritt leicht die Gefahr einer Verstopfung, namentlich im Blinddarm ein; es ist gerade die Rohfaser, welche dem Darminhalte die lockere Beschaffenheit verleiht und die Durchgängigkeit der Kotmassen durch den Darm sichert. Eine rohfaserfreie Substanz, welche den nämlichen mechanischen Effekt leistet, hat nun Vf. in den Hornspänen gefunden, insofern bei deren Beigabe zum rohfaserfreien Futter eine Verstopfung nicht eintritt. Zur Prüfung auf die Verdaulichkeit der Rohfaser erhielten nun Kaninchen zuerst Fleischmehl, Zucker, Milch und täglich 2 g Hornspäne, dann Rohfaser verschiedenen Ursprunges; am wenigsten verdaulich (nur zu 20,5 p. c.) erwies sich die Rohfaser der Sägespäne, zu 25,4 p. c. verdaulich die des Schnittkohles, zu 52,5 p. c. die des Kleeheues, zu 54,4 p. c. die des Papiers und zu 65 p. c. die der Mohrrüben. Die Rohfaser, welche aus dem nach Kleeheufütterung abgegangenen Kot dargestellt war, wurde bei weiterer Verfütterung nur zu 40,8 p. c. verdaut; aus letzterem Kot dargestellte Rohfaser nur zu 22 p. c.: es wird also die unverdaut gebliebene Rohfaser um so schlechter verwertet, je öfter sie durch den Organismus hindurchgegangen ist. Nachdem ein Vorversuch gezeigt, dafs der verdaute Anteil der Rohfaser beim Kaninchen bis zu 15 p. c. des zersetzten Eiweifses zu ersparen vermag, wurden in Voit's Laboratorium systematische Versuche über den Eiweifs- und Fettverbrauch ohne und bei Rohfaserbeigabe zum Futter (250 ccm Milch und 2½ g Hornspäne pro Tag) durchgeführt. Die Hauptresultate lassen sich wie folgt zusammenfassen, die Zahlen beziehen sich auf das Tagesmittel jeder Periode:

	Verdaut	Zersetzt		
		Zucker	Eiweifs	Fett
I.		20,07	20,96	20,0
II.	7,47 Rohfaser	20,36	16,5	21,69
III.		23,03	18,95	25,43
IV.	11,0 Rohrzucker	34,03	18,87	21,31

In bezug auf Ersparung von Eiweifs würden also 11 g verdauter Rohfaser mehr leisten, als 11 g Zucker; dagegen ergiebt die Bilanzberechnung, dafs bei letzterem der Fettzuschufs vom Körper ein kleinerer gewesen ist, als bei der Rohfaserfütterung. Selbst verhältnismäfsig grofse Rohfasergaben scheinen die Ausnutzung des Eiweifses kaum, die des Fettes um höchstens 2 p. c. herabzudrücken; ohne Rohfaser verdauten die Tiere das Fett zu 98,2—98,6 p. c. Eiweifsalbumin zeigte bei Kaninchen die geringste Verdaulichkeit (nur zu 61—70 p. c.); auch unter Zusatz von Asche, Fett und Kohlehydraten ist dasselbe seltsamerweise nicht fähig, den Organismus längere Zeit zu erhalten, wie dies auch Versuche an Mäusen lehren: mit Eiereiweifs gefütterte Mäuse verendeten am dritten Tage, mit Eidotter ernährte zwischen dem achten und zehnten Tage, dagegen blieben mit dem ganzen Ei genährte Tiere sechzehn Tage lang normal. Das bei alleiniger Fütterung

mit Eiereiweifs und den nötigen Salzen eingegangene Kaninchen enthielt im ganzen Körper nur 7 g Fett. Die Versuche zeigen somit, dafs durch die bei der Lösung der Cellulose im Darmkanal gebildeten Produkte sowohl Eiweifs als Fett gespart wird. Hinsichts des Prozesses der Celluloseverdauung schliefst sich Vf. den Ausführungen von TAPPEINER an, nach dem die Celluloseverdauung auf Bakteriengärung (im Pansen oder Dickdarm) beruht; bei dieser Gärung bilden sich von 100 g verdauter Cellulose über 40 p. c. an Gasen (38 p. c. CO_2, 5 p. c. CH_4) und fast 60 p. c. an flüchtigen Säuren (Buttersäure und Essigsäure); auf letztere mufs, meint Vf., die ermittelte Bedeutung der Cellulose für die Ernährung bezogen werden, die nach Mafsgabe der bei der Verbrennung derselben im Organismus entstehenden potentiellen Energie sich als sehr beträchtlich erweist, insofern die Verbrennungswärme von 1 g Buttersäure 5647, die der Essigsäure 3505 Wärmeeinheiten beträgt, während die der Stärke und Cellulose mit 4470 cal. etwa die Mitte zwischen jenen einnimmt. Bezüglich vieler Details mufs auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Biol. **21.** 67; Med. C.-Bl. **23.** 345—47.)

O. Kellner, *Fütterungsversuche mit Schafen über die Verdaulichkeit verschiedener Futterstoffe. Heu von Graben- und Feldrändern, Hirseheu, Heu von Imperata arundinacea, Sojabohnenheu, Reiskleie und Sojabohnen.* A. Ausnützungsversuche. 1. Zusammensetzung und Verdaulichkeit des Heues von Graben- und Feldrändern; 2. Zusammensetzung und Verdaulichkeit von Hirseheu (Panicum crus corvi); 3. Zusammensetzung und Verdaulichkeit von Imperata arundinacea. (Fortsetzung folgt.) (L. V. St. **82.** 72—80. Anfang Juli.)

Paul Bert, *Über den Apparat von Raphaël Dubois zum Anästhesieren mittels titrierter Gemenge von Chloroform und Luft.* Derselbe besteht aus einem Cylinder von 20 l Inhalt, dessen beide Grundflächen von einem Loche durchbohrt sind. Innerhalb desselben kann durch eine Kurbel ein Kolben auf und ab bewegt werden. Dabei ist die Einrichtung so getroffen, dafs beim jedesmaligen Umkehren eine abgemessene Menge Chloroform in ein Gefäfs eingegossen wird, welches sich auf dem Wege, den die Luft passiert, befindet. Man kann in dieser Weise ein Gemenge von ganz bestimmten Quantitäten Luft und Chloroformdampf herstellen. Der Apparat ist in Paris vielfach mit bestem Erfolge geprüft worden. Man beginnt bei dem zu Operierenden mit einer Dosis von 10 g Chloroform auf 100 l Luft. Bei Kindern dagegen wendet man nur 8 g an. Die Anästhesie ist nach zehn Minuten vollständig. Man geht dann mit der Chloroformmenge herab, und zwar auf 8, resp. 6 p. c. Die chloroformierte Luft gelangt durch den Kautschukschlauch in eine Maske, welche dem Patienten vor dem Gesicht befestigt wird. (C. r. **100.** 1528—30 [22.*] Juni.)

Neuss, *Über Kefir.* Der Vf. teilt mit, dafs nach den Untersuchungen in der bakteriologischen Abteilung im FRESENIUS'schen Institute in Wiesbaden der Kefir nicht nur als leicht verdauliches Nahrungsmittel, sondern auch als Digestivmittel anzusehen ist. Er ist verdauungsbefördernd, nicht allein durch den Gehalt an Milchsäure, sondern auch durch die Verdauungsfermente. HUEPPE wies nach, dafs der im Kefir enthaltene Bacillus, die Dispora caucasica, eine eiweifslösende, d. h. peptonisierende Wirkung besitze. Diese Beobachtung stimmt auch mit den Befunden vom Vf. überein. Im dreitägigen Kefir läfst sich durch Ammon Pepton ausfällen, welches sich bei derselben, mit Salzsäure analog behandelten Milch nicht nachweisen liefs.

Zur Bereitung des Kefir giebt Vf. an, die trocknen Kefirknollen mit Wasser von 30° C. zu übergiefsen, mehrere Stunden stehen zu lassen, abzugiefsen, die Knollen durch mehrmaliges Schütteln mit frischem destillierten Wasser abzuwaschen, dann mit der zehnfachen Menge Milch, die abgekocht und bis zu 20° C. abgekühlt ist, zu übergiefsen. Nach stündlichem Schütteln und Stehenlassen bis 20° C. erneuert man unter Weggiefsen der alten Milch diese Prozedur jeden Morgen und Abend, bis nach etwa fünf bis sieben Tagen der Geruch des Gemisches rein sauermilchartig geworden ist, und die Kefirkörner nach oben steigen, also vollständig aufgequollen sind.

Jetzt sind die Körner zum Ansetzen des Kefir reif. Man übergiefst sie mit dem Zehnfachen des Gewichtes der trocknen Körner an gekochter und auf 20° C. abgekühlter, durch Gaze geseihter Milch, läfst einen halben Tag bei 20° C. stehen, koliert durch Gaze und setzt von neuem auf dieselbe Weise an. Von dem abkolierten Ansatze bringt man 75 ccm in halbe Champagnerflaschen, füllt mit gekochter und auf 20° C. abgekühlter Milch voll und verkorkt. Die Flaschen läfst man bei ca. 15° C. unter stündlichem Schütteln den Tag über stehen und zieht sie nach $1^1/_2$—3 Tagen in Gebrauch.

Höchste Sauberkeit betreffs Bereitung und der Gefäfse ist selbstverständlich, und der Pilz mufs alle drei Tage mit destilliertem Wasser ganz von den Rahmteilen und durch Zusatz von etwas Soda auch von den Säuren befreit werden. (Pharm. Ztg.; Schweiz. Wochenbl. f. Pharm. **23.** 151.)

J. R. Duggan, *Einige Versuche über die Beziehungen der antiseptischen Wirkung zur chemischen Konstitution.* Die Versuche zielen darauf hin, diejenigen Mengen der Antiseptica zu ermitteln, welche eine abgekochte Peptonlösung gegen den Bacillus subtilis widerstandsfähig machen. Angewandt wurden die drei Oxybenzoesäuren, von Phenolen die Carbolsäure, Pyrokatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, und von Alkoholen Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol. Für 10 000 Tle. der Lösung sind nötig bei Anwendung von:

Salicylsäure	4 Tle.	Hydrochinon	30 Tle.
Oxybenzoesäure	6	Pyrogallol	15
Paroxybenzoesäure	8	Methylalkohol	300
Phenol	20	Äthylalkohol	500
Pyrokatechin	20	Propylalkohol	200
Resorcin	25		

um die Entwicklung des Bacillus subtilis zu hindern. (Amer. Chem. Journ. **7**. 62—65. John's Hopkins Universität.)

7. Analytische Chemie.

E. Aubin, *Über die Bestimmung der Phosphorsäure in den Düngephosphaten.* Bei der Bestimmung der Phosphorsäure in den natürlichen mineralischen Phosphaten nach der Methode von Brassier (Ann. Chim. Phys. [4.] **7**. 355) werden mit dem Ammoniummagnesiumphosphate andere Substanzen gefällt, nämlich: Kieselsäure, Kalk, Magnesia und mitunter auch Magnesiumfluorid, welches aus flufsspathaltigen Beimengungen herrührt. Mehrere Chemiker haben diese Schwierigkeit beseitigt, indem sie die Phosphorsäure mit Uran titrierten oder das Ammoniummagnesiumphosphat noch einmal auflösten und durch Ammoniak fällten; endlich hat man auch vorgeschlagen, den Kalk durch salpetersaures Eisen oder durch Schwefelsäure und Alkohol zu entfernen.

Diese verschiedenen Methoden haben in der Praxis ihre Unbequemlichkeiten, entweder sind sie zu langwierig oder sie besitzen nicht die nötige Genauigkeit. Jene Fehlerquellen lassen sich nun zum Verschwinden bringen, wenn man der salzsauren Lösung des Phosphates einen Überschufs von Natriumacetat hinzusetzt, um die Flüssigkeit essigsauer zu machen, und dann den Kalk durch Ammoniumoxalat fällt. Die Phosphorsäure, das Eisenoxyd und das Aluminiumoxyd bleiben dann in Lösung, während die Kieselsäure, der Kalk und das Fluorcalcium niedergeschlagen werden und leicht mit den anderen unlöslichen Substanzen abfiltriert werden können.

Der Vf. schlägt für die Analyse folgenden Weg vor.

In einen Kolben von 200 ccm Inhalt bringt man 1 g des gepulverten Produktes und 10 ccm Salzsäure und erhitzt zehn Minuten lang zum Sieden. Dann setzt man 10 ccm einer Flüssigkeit hinzu, welche man durch Auflösen von krystallisiertem Natriumacetat in Essigsäure von 8° B. bis zur Sättigung erhält, bringt das Volum auf 45—50 ccm und läfst auf dem Feuer. Befindet sich die Flüssigkeit im vollen Sieden, so setzt man 2—3 g Ammoniumoxalat hinzu und hört nach einigen Minuten mit Erhitzen auf. Die Flüssigkeit klärt sich rasch und kann bald filtriert werden; der unlösliche Rückstand wird mehrmals ausgewaschen. Nach dem Abkühlen setzt man Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, und 20 ccm einer Lösung von Ammoniumcitrat hinzu, um das Eisen- und Aluminiumoxyd in Lösung zu erhalten. Endlich fällt man mit überschüssiger Magnesiamischung, welche man durch Auflösen von 290 g krystallisiertem Chlormagnesium und 150 g Chlorammonium in so viel Wasser darstellt, dafs das Volum der Flüssigkeit 1 l beträgt; 5 ccm dieser Lösung fällen 0,5 g Phosphorsäure. Das schliefsliche Volum der phosphorsäurehaltigen Lösung mufs vor dem Fällen 250 ccm betragen und 40—50 ccm Ammoniak von 22° enthalten. Diese Vorsichtsmafsregeln sind nötig, um alle Phosphorsäure zu fällen, ohne freie Magnesia mit niederzureifsen. Das Ammoniummagnesiumphosphat wird auf einem Filter gesammelt, mit Ammoniakwasser gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Das Gewicht des Rückstandes wird mit 63,963 multipliziert und giebt den Prozentgehalt des untersuchten Phosphates an Phosphorsäure. (C. r. **100**. 1595—96. [29.*] Juni.)

Albert Atterberg, *Die schwedische Methode zur Untersuchung arsenhaltiger Gegenstände.* Nach dieser Methode wird bei der Untersuchung in folgender Weise verfahren: Anfangs wird nach der Hager'schen Methode eine Vorprobe gemacht. Ein Stück des Gegenstandes wird mit ziemlich verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Zink und ein wenig Ferrosulfat in einem Probierrohre behandelt. Über die Säure wird mit Bleizuckerlösung (die Bleizuckerlösung wird mit ein wenig Natronlauge vermischt) getränkte Baumwolle

eingeschoben, und in der Öffnung des Probierglases werden durch einen Stopfen zwei mit Bleiacetat- und Silbernitratlösungen befeuchtete Papierstreifen befestigt. Ist nach zwölf Stunden keine Schwärzung des Silberpapieres eingetreten, ist Arsen als abwesend anzusehen. In der Praxis wird wohl diese Vorprobe nicht selten unterlassen. Bei einiger Übung kann jedoch die Probe sehr oft die fernere Untersuchung ganz unnötig machen.

Bei der Hauptuntersuchung wird anfangs nach der SCHNEIDER'schen Methode in folgender Weise verfahren:

Der Untersuchungsgegenstand wird mit Chlorwasserstoffsäure von 1,19 unter Zusatz von 1—2 g Ferrosulfat aus einem sehr langhalsigen, schräg gestellten Kolben destilliert. Der Kolben wird mit einer senkrecht gestellten Pipette à 100 ccm, deren Spitze in einen Glaskolben mit 200 ccm Wasser gerade unter der Wasserfläche mündet, verbunden. Wenn die Pipette heifs wird, ist die Destillation schon beendigt. Wenn Bronzefarben in dem Untersuchungsgegenstande vorkommen, werden zu deren Auflösung ein paar Gramm festes Eisenchlorid zugesetzt. Auch Schwefelarsen wird bei dieser Destillation zersetzt und fällt wieder im Destillate aus.

Von dem Destillate werden dann 10 ccm nach der HAGER'schen Methode, wie oben angeführt, geprüft. Die Hauptmenge der Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt und nach 24 Stunden durch ein ganz kleines Filter filtriert. Nachdem das Filter mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen worden ist, wird dasselbe mit verdünnter Ammonflüssigkeit unter Verstopfung der Trichterspitze einige Stunden behandelt. Das Filtrat mit dem Waschwasser wird zur Trockne verdunstet, mit ein wenig Natronlauge befeuchtet und wiederum eingetrocknet. Der erhaltene Abdampfrest wird mit einer scharf getrockneten Mischung von Cyankalium und Soda vermischt und darauf nach der Methode von FRESENIUS und BABO untersucht, welche Untersuchung durch Erhitzung in einem sehr langsamen und gleichmäfsigen Strome trockner Kohlensäure ausgeführt wird. Ein so erhaltener, wenigstens teilweise undurchsichtiger Arsenspiegel macht die Ware zum Verkaufe verboten.

Bezüglich der näheren Gründe für die oben gegebenen Vorschriften verweist Vf. auf die Abhandlung.

Bei der Anwendung dieser Methode hat man jedoch die Schärfe derselben weiter getrieben, als es der Urheber derselben und der Gesetzgeber selbst gewünscht zu haben scheinen.

Der Handelschemiker C. SETTERBERG in Stockholm hat (Hygiea. 1884) gezeigt, dafs, wenn in dem Salzsäuredestillate eine Fällung von Schwefelarsen sich auch nicht wahrnehmen läfst, man doch bei Beobachtung der übrigen Vorschriften einen undurchsichtigen Arsenspiegel sehr oft darstellen kann. Er hat gefunden, dafs bei dem obigen Verfahren 0,07 mg arsenige Säure noch einen solchen Spiegel liefern. Diese Menge von 0,7 mg würde darum die Grenze sein für den gesetzlich erlaubten Arsengehalt.

Der Medizinalverwaltung scheint inzwischen diese Schärfe der Untersuchungsmethode zu hoch vorgekommen zu sein, denn im vorigen Monate ist eine neue Verordnung von der Regierung ausgegeben, worin die zur Untersuchung vorgeschriebene Fläche der Tapeten von 440 auf 200 qcm, und die Fläche der Gewebe von 220 auf 100 herabgesetzt werden. Die neue Verordnung behält sonst die Vorschriften der vorigen unverändert.

Nach dem Angeführten liegt also jetzt die in Schweden gesetzlich erlaubte Grenze des Arsengehaltes für 200 qcm Tapeten und 100 qcm Gewebe bei 0,07 mg arsenige Säure.

Zu dieser hier beschriebenen, in Schweden üblichen Untersuchungsmethode macht Vf folgende Bemerkungen.

Die von ALMÉN befürwortete HAGER'sche Probe und die SCHNEIDER'sche Destillation mit Chlorwasserstoffsäure ist als ganz vorzügliche, scharfe, einfache und darum praktische Untersuchungsmethode zu bezeichnen.

Das fernere Verfahren ist leider nicht ebenso einfach, sondern hat sicherlich zahlreiche Differenzen zwischen den Resultaten verschiedener Chemiker verschuldet. ALMÉN hat selber in der zitierten Abhandlung über die Schwierigkeiten der Methode folgendes erklärt:

„Eine völlige Übereinstimmung kann nimmer erreicht werden, weil ein geübter Chemiker mit derselben Methode starke undurchsichtige Arsenspiegel darstellen kann, wo ein weniger geübter nur Spuren von Arsen vorfindet oder sogar den Arsengehalt übersieht." —

Eine Vereinfachung des Verfahrens ist darum sehr zu wünschen, und deshalb befürwortet Vf. die folgende Verkürzung der Methode.

Das durch die Destillation mit Salzsäure erhaltene Destillat wird mit Salpetersäure versetzt und zur Trockne verdampft. Wenn Arsen vorhanden ist, bleibt dasselbe als Arsensäure quantitativ im Rückstande.

Zur Erkennung der Arsensäure hat man nur den Rückstand in ein wenig Wasser aufzulösen und mit Silbernitrat zu versetzen. Wenn eine Fällung von Silberarseniat nicht gleich eintritt, verdunstet man wieder zur Trockne. Die charakteristische Farbe des Silberarseniates tritt dann ganz scharf hervor und läfst keinen Zweifel übrig über die Gegenwart des Arsens.

Sollten organische Substanzen in dem Salzsäuredestillate übergegangen sein, so kann der Arsensäurerückstand wohl auch Oxydationsprodukte derselben, wie Oxalsäure', enthalten. Und wenn das Destillat schwefelhaltig ausgefallen ist, kann auch Schwefelsäure vorkommen. Diese Verunreinigungen hindern jedoch nicht die Silberreaktion, wenn man nur so viel Silbernitrat zusetzt, dafs bei dem Eintrocknen die fremden Säuren an Silber gebunden werden.

Diese hier vorgeschlagene Methode hat dieselbe Schärfe, wie die gesetzlich festgestellte, und hat vor derselben den Vorteil sehr grofser Einfachheit in der Ausführung, was die Sicherheit der Resultate natürlich sehr begünstigen mufs.

Wahrscheinlich läfst sich die Methode auch quantitativ benutzen. Versuche darüber sind hier schon im Gange. Es wäre sehr zu wünschen, dafs die gesetzlich festgestellte qualitative Probe durch eine quantitative von hinreichender Schärfe ersetzt würde. (Rep. anal. Chem. **5**. 200—2. 15. Juni. [Mai.] Kalmar.)

E. Falières, *Mafsanalytische Bestimmung des Jodkaliums durch Eisen.* Aus einer siedenden Lösung von Jodkalium wird durch Eisenchlorid unter Bildung von Eisenchlorür und Chlorkalium alles Jod abgeschieden:

$$2KJ + Fe_2Cl_6 = 2FeCl_2 + 2KCl + 2J.$$

Man stellt eine normale Jodlösung dar durch Auflösen von 0,764 g Jod und 1 g Jodkalium in so viel destilliertem Wasser, dafs das Volum 100 ccm beträgt. Jeder Kubikzentimeter dieser Lösung enthält genau diejenige Menge freies Jod (0,00764 g), welche in 0,01 g reinem Jodkalium enthalten ist. Jeder $^1/_{10}$ ccm entspricht also einem Milligramm Jodkalium.

Um die Methode noch empfindlicher zu machen, stellt man sich eine Zehntelnormallösung her, indem man 10 ccm der vorigen mit 90 ccm Wasser verdünnt. Man prüft dann, wieviel Natriumhyposulfitlösung (3 : 1000) nötig ist, um 10 ccm der normalen Jodlösung vollständig zu zerstören, z. B. 51 ccm.

Hierauf bringt man in einen kleinen Kolben 0,01 g des zu untersuchenden Jodkaliums und einen Überschufs (2—3 g) einer 25 prozentigen Eisenchloridlösung. Der Kolben wird mit einem Kautschukstöpsel verschlossen, durch welchen eine rechtwinkelig gebogene Glasröhre geht, deren äufseres, schräg abgeschliffenes Ende in ein Glasgefäfs taucht. In das letztere bringt man 4—5 g Chloroform und 51 ccm der titrierten Natriumhyposulfitlösung, also genau soviel, als durch 10 ccm der Normaljodlösung zersetzt oder, was dasselbe ist, durch das in 0,10 cg Jodkalium enthaltene Jod in Tetrathionat umgewandelt wird. Die Flüssigkeit im Kolben wird dann zum Sieden erhitzt. Violette Joddämpfe treten auf und kondensieren sich zunächst als ein langer Ring in der Glasröhre. Durch Sieden wird das Jod verjagt, welches sich in dem Chloroform mit intensiv violetter Farbe löst. Unter fortgesetztem Sieden senkt man das Glasgefäfs so, dafs das Ende der Glasröhre nur noch sehr wenig in die Hyposulfitlösung eintaucht. Hier werden die letzten Spuren des Jods absorbiert. Man entfernt dann das Glasgefäfs, spült das Ende der Glasröhre ab und schüttelt lebhaft, bis das Chloroform vollständig farblos erscheint. Hierauf prüft man, wieviel Kubikzentimeter Zehntelnormallösung nötig sind, um die schwache, amethystrote Färbung des Chloroforms zu bewirken, oder um die mit etwas Stärkelösung versetzte Hyposulfitlösung violett zu färben. Die hierzu verbrauchte Menge giebt genau die Jodmenge an, welche das zu untersuchende Jodkalium zu wenig enthält. Nimmt man an, dafs 7,3 Zehntelnormaljodlösung nötig waren, so enthält das untersuchte Jodkalium 100—7,3 = 92,7 p. c. reines Jodkalium.

Die Gegenwart von Bromkalium beeinträchtigt diese Methode nicht, denn dasselbe wird durch noch so lange fortgesetztes Kochen mit Eisenchlorid nicht zersetzt; dagegen wird etwa vorhandenes Kaliumjodat mit bestimmt. Allein dieser Mangel ist von keinem praktischen Belang, zunächst weil das käufliche Jodkalium selten Jodat enthält; weiter aber kommt in betracht, dafs man sich bei der Prüfung des Jodkaliums zunächst von der Gegenwart des Jodats überzeugt, und sobald dasselbe vorhanden ist, eine weitere Analyse gar nicht zu unternehmen braucht, weil für medizinische Zwecke solches Jodkalium überhaupt zurückzuweisen ist.

Der Vf. hat diese Methode auch *zur mafsanalytischen Bestimmung des Eisens* angewendet, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **11**. 657—62. Juni.)

W. Hampe, *Über ein einfaches Verfahren zur Trennung des Zinks von allen Metallen seiner Gruppe.* Als bequemes Verfahren zur Scheidung des Zinks von Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan und Aluminium empfiehlt Vf. die Überführung der Metalle in Ameisensäuresalz und Behandlung der Lösung mit Schwefelwasserstoff. Soweit bis jetzt seine Untersuchungen reichen, fällt das Zink vollständig aus. Der Niederschlag ist stets frei von Mangan und Aluminium, aber auch von Nickel, Kobalt und Eisen, wenn die Lösung eine genügende Menge freier Ameisensäure enthält (mindestens 15—20 ccm Säure von 1,2 spez. Gewicht auf 250—500 ccm Flüssigkeit), und jene Metalle in nicht zu grofsem Überschusse vorhanden sind. Anderenfalls mengen sich dem Zinkhydrosulfid zuweilen Spuren von fremden Schwefelungen bei, was sich sofort an einer rötlichbraunen Färbung des Niederschlages erkennen läfst. Am leichtesten fällt etwas Eisen mit, schwieriger Nickel oder Kobalt.

Diese Beimengungen sind quantitativ sehr gering. Um sie gänzlich zu beseitigen, löst man den abfiltrierten und ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure, übersättigt mit Ammoniak, darauf mit Ameisensäure und fällt nochmals mit Schwefelwasserstoff. Eine solche — durchaus nicht immer nötige — Wiederholung der Trennung würde der Methode ihre wesentlichen Vorzüge rauben, wenn man nicht ein Mittel besäfse, das Schwefelzink rasch und leicht filtrierbar zu machen. Zu dem Ende leitet man in die heifse Lösung Schwefelwasserstoff; das Schwefelzink fällt als körniger Niederschlag, der sich rasch und klar filtrieren und auswaschen läfst. Als Waschflüssigkeit benutzt man Schwefelwasserstoffwasser, dem etwas ameisensaures Ammoniak und Ameisensäure zugesetzt ist.

Bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heifse Lösung schlägt sich etwas Schwefelzink (1 mg etwa nach mehreren Bestimmungen) an der Glaswand so festhaftend nieder, dafs es nachher nicht abgerieben werden kann. Man löst diesen Hauch von Schwefelzink nach dem Ausspülen des Glases mit etwas Salpetersäure und vereinigt die Lösung mit derjenigen des Hauptniederschlages, wenn die Fällung wiederholt werden mufs. Ist dieses nicht nötig, oder liegt event. die zweite Fällung vor, so versetzt man die salpetersaure Lösung jenes Restes von Schwefelzink mit Ammoniak und Schwefelammonium, dann mit Ameisensäure bis zu saurer Reaktion und gieíst nunmehr alles auf das Filter zu dem bereits ausgewaschenen Niederschlage.

Nach dem Trocknen erscheint das Schwefelzink nicht hornartig und spröde, wie das aus essigsaurer Lösung, sondern mehlig; es läfst sich mithin leicht vom Filter abreiben, ohne dafs dabei Verluste durch Verspringen zu befürchten wären. (Chemiker-Zeitung 1885. 543.)

A. Béhal, *Trennung des Kupfers vom Kadmium.* Wenn man zu einer gemischten Lösung eines Kupfer- und Kadmiumsalzes eine sehr verdünnte alkalische Lösung von Natriumtartrat setzt, so bildet sich kein Niederschlag, oder wenn sich eine schwache Trübung zeigen sollte, so verschwindet diese durch Schütteln. Erhitzt man dann die Flüssigkeit zum Sieden, so wird alles Kadmiumoxyd ausgeschieden, und das Kupfer bleibt in Lösung. Der weifse Niederschlag des Kadmiumoxydes setzt sich rasch ab; man bringt ihn auf ein Filter, wäscht ihn mit destilliertem Wasser und löst ihn dann in Ammoniak auf. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Schwefelammonium den bekannten gelben Niederschlag. Ammoniaksalze verhindern momentan die Fällung. In diesem Falle mufs man die tartrathaltige Lösung der beiden Salze mit überschüssigem Alkali kochen, bis das Ammoniak ausgetrieben ist. Diese Reaktion kann zur quantitativen Bestimmung des Kadmiums bei Gegenwart von Kupfer dienen, denn die Fällung des ersteren als Oxyd ist vollkommen. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **11**. 553—54.)

E. Ostermayer, *Bestimmung des Krystallwassergehaltes in organischen Verbindungen.* Bekanntlich giebt es viele organische jodhaltige Verbindungen, welche das Jod nicht sehr fest gebunden halten und dasselbe schon bei verhältnismäfsig niederer Temperatur abgeben. Dieser Umstand erschwert nun in manchen Fällen die Bestimmung des Krystallwassers, da, wo dasselbe zur Feststellung der betreffenden Verbindung in Frage kommt.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über die bis jetzt noch nicht näher bekannten Jodnaphtolsulfosäuren und deren Salze, welche sich fast alle durch eine prächtige Krystallisation auszeichnen, und welche sämtlich mehr oder weniger Krystallwasser enthalten, ging Vf. darauf aus, eine Methode zu finden, welche es gestattet, in exakter Weise den Wassergehalt zu ermitteln, ohne dafs durch das sich gleichzeitig verflüchtigende Jod das Resultat mehr oder weniger beeinträchtigt wird. Diese Methode ist eine sehr einfache und dürfte in manchen Fällen auch in der analytischen Praxis mit Vorteil anzuwenden sein.

Ein ca. 30 cm langes, gewöhnliches Verbrennungsrohr, welches auf einer Seite mit einem Aspirator und zwischen geschaltetem Chlorcalciumrohre, an der anderen Seite mit

einem sogen. Trockensysteme verbunden ist, wird mit zwei Kupferspiralen, noch besser Silberspiralen, beschickt und diese nur schwach durch zwei BUNSEN'sche Brenner erhitzt. Zwischen dem Trockensysteme und dem Verbrennungsrohre schaltet man ein Ölbad ein, das auf 110—120° erhitzt wird, und in welchem sich die zu untersuchende Substanz in einem kleinen, aufrechtstehenden Röhrchen befindet, das zu zwei Drittel in das Bad eintaucht.

Wenn nun die nötige Temperatur des Ölbades erreicht ist, so werden die Silberspiralen schwach erhitzt und ein langsamer Luftstrom hindurch gesaugt. Das sich zugleich mit Jod verflüchtigende Krystallwasser wird im Chlorcalciumrohre aufgenommen, während sämtliches Jod von den Silberspiralen zurückgehalten wird. Wenn nach mehrmaligem Wägen das Gewicht des Chlorcalciumrohres nicht mehr zunimmt, ist die Operation beendigt.

Will man den Versuch kontrollieren, so kann zugleich auch festgestellt werden, wieviel Jod die betreffende Substanz abgegeben hat, und braucht man dann nur die Spiralen, welche natürlich vor der Analyse ausgeglüht werden müssen, vorher zu wägen und nachher die Gewichtsmenge wahrzunehmen. Selbstverständlich muſs dann die Gewichtsabnahme des Proberöhrchens genau der Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres und der Spiralen entsprechen. Mehrere auf diese Weise ausgeführte Wasserbestimmungen mögen zum Beweise der Brauchbarkeit der Methode hiermit angeführt werden. (Mitt. aus der Lebensmittelunters.-Anst. u. Vers.-Stat. zu Wiesb.; Rep. anal. Chem. **5**. 177—78.)

A. Stutzer, *Trennung von Proteïnstickstoff und Amidstickstoff in vegetabilischen Substanzen.* (Rep. anal. Chem. **5**. 162—63. Mai. [April.] Bonn.)

Alexander Herzfeld, *Praktische Anweisung zur Bestimmung von Zuckerarten für sich und in Gemengen.* In den letzten Jahren sind zahlreiche Vorschläge zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten für sich und in Gemengen gemacht worden, welche nur zum kleinsten Teile brauchbar sind. Der Vf. giebt eine kurze Zusammenstellung der wirklich praktisch brauchbaren Methoden, ohne aber den Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben. Es soll dem Leser hierdurch nur die Mühe des Nachschlagens in den verschiedensten Zeitschriften und Lehrbüchern erleichtert werden. Folgende Zuckerarten sind darin behandelt.

Glykose (Dextrose, Traubenzucker). Lävulose (Fruchtzucker). Invertzucker (Traubenzucker und Lävulose). Rohrzucker und Glykose nebeneinander. Rohrzucker und Invertzucker. Milchzucker. Invertierter Milchzucker. Milchzucker und Rohrzucker. Rohrzucker, Milchzucker und Traubenzucker. Maltose. Rohrzucker und Maltose. Rohrzucker, Maltose und Traubenzucker. Dextrin, Maltose und Traubenzucker. (Ztschr. d. Ver. für Rüb.-Z.-Ind. **22**. 387—95.)

J. E. de Vrij, *Über das Verhalten des Chinins zu Oxalsäure bei Gegenwart von Cinchonidin.* Die Abhandlung von SHIMOYAMA (S. 237) veranlaſst den Vf., seine Erfahrung auf diesem Gebiete mitzuteilen. Nachdem er gefunden hatte, daſs alle basischen Chininsulfate des Handels schwefelsaures Cinchonidin enthalten, wovon die Menge variiert von 5—13 p. c., versuchte er, ob das Chinin in diesen Fabrikaten als oxalsaures Chinin bestimmt werden könnte. Zu diesem Zwecke wurden 10 g schwefelsaures Chinin, das nach optischer Bestimmung 11 p. c. schwefelsaures Cinchonidin enthielt, gelöst in 400 g kochendem Wasser, und zu dieser Lösung eine Lösung von 4 g Ammonium gemischt. Vf. erwartete, daſs fast alles Chinin in dem krystallisierten Oxalat enthalten und das Cinchonidin gröſstenteils in der Mutterlauge zurückgeblieben sein sollte. Die Erfahrung lehrte aber, daſs er sich getäuscht hatte, denn die Mutterlauge des oxalsauren Chinins lieferte mit Natriumtartrat ein Tartrat, das nach optischer Bestimmung 7,33 p. c. Chinintartrat enthielt. Es erwies sich also, daſs eine Trennung des Chinins vom Cinchonidin durch die zweibasische Oxalsäure nicht ausführbar ist. Die Erklärung dieses Faktums findet man in der Abhandlung von W. F. KOPPESCHAAR, Pharm. Journ. 4. April 1885. 809.

Vf. benutzt diese Gelegenheit, um mitzuteilen, daſs er die Bestimmung des Chinins als Herapathit, wenn gut ausgeführt, noch immer als sehr genau betrachtet und hofft bald eine genaue Beschreibung zu geben von der Methode, wie sie jetzt nach einigen kleinen Verbesserungen von ihm angewandt wird. (Arch. Pharm. [3.] **23**. 349.)

Heiner, *Quantitative Bestimmung des Harzes in Seifen.* Der Vf. hat gefunden, daſs die diesbezüglichen Methoden von HAGER und JÜNGST zu abweichenden Resultaten führen und schlägt daher eine andere Methode vor. Dieselbe gründet sich auf die Eigentümlichkeit des Kochsalzes, aus einer Harzseifenflüssigkeit nur die Fettseife auszufällen, während das Harz in Lösung bleibt. Vf. stellte seine Versuche mit einer 20 prozentigen Harzseife an. Von zwei gleichen Gewichtsmengen wurde die eine mit Schwefelsäure zersetzt und die harzhaltigen Fettsäuren gewogen. Die andere Probe löste Vf. in Wasser, fällte die Seife mit Kochsalzlösung aus, trennte im Scheidetrichter die Harz und Glycerin

führende Flüssigkeit von der aufschwimmenden Seifenmasse, wusch mit Salzwasser aus, löste nochmals in Wasser, fällte wieder aus, zersetzte die endlich durch wiederholtes Auswaschen mit Salzwasser rein erhaltene Seife mittels Schwefelsäure und wog. Aus der Gewichtsdifferenz der in beiden Proben bestimmten Fettsäuren ergab sich der Harzgehalt der untersuchten Seife. Vf. fand im Mittel $1^1/_2$ p. c. zu wenig Harz. (Monit. scient.; Pharm. Centralh. **26**. 245—46.)

Leo Liebermann, *Über Milchfettbestimmung.* Erwiderung gegen C. H. Wolff. S. 237. (Pharm. Centralh. **26**. 253—58.)

8. Technische Chemie.

Thomas Turner, *Über den Einfluſs des Siliciums auf die Eigenschaften des Guſseisens.* (Chem. N. **52**. 5.)

P. Degener, *Über die Zersetzbarkeit des dreibasischen Kalksaccharates durch einige Alkalisalze in 40prozent. Alkohol.* Bei einer früheren Gelegenheit hat Vf. die Ansicht ausgesprochen, daſs es noch nicht hinreichend erwiesen sei, ob ein Teil der Zuckerverluste bei den Elutions- und Fällungsverfahren, die mit einer Verminderung des Quotienten verbunden sind, durch Zersetzung dreibasischen Kalksaccharates infolge der Einwirkung von Alkalisalzen entsteht. Huck hat auf des Vf's. Veranlassung einige diesbezügliche Versuche angestellt, aus welchen hervorgeht, daſs eine solche Wirkung diesen Salzen nicht inne zu wohnen scheint, oder doch in so geringem Maſse, daſs sie für die Praxis ohne Belang ist.

Die Versuche sind sämtlich gleichmäſsig in der Art angestellt, daſs in 200 ccm 40-prozentigem Alkohol je 20 g Zucker gelöst wurden, und diese Lösung mit der berechneten, etwas überschüssigen Menge fein geriebenen gebrannten Marmors versetzt wurde. Wo Salze zur Prüfung gelangten, wurden dieselben nicht nach geschehener Ausfällung des Saccharates zugesetzt, sondern gleichzeitig mit dem Zucker gelöst. Die Lösungen blieben dann drei Tage stehen unter häufigem Schütteln, wurden demnächst polarisiert, titriert, dann saturiert und abermals titriert.

Angewandte Alkalisalze	Menge auf 100 ccm	Dauer der Einwirkung	Zuckergehalt in 100 ccm nach der Saturation	Alkalität auf CuO berechnet	Alkalität nach der Saturation CuO
1.	—	3 Tage	0,25 g	0,017	0,00
2. Butters. Natron	1 g	3 „	0,25	0,050	0,00
3. Schwefels. Kali	1	3 „	0,35	0,053	0,00
4. Oxals. Kali	1	3 „	0,37	schwach sauer	—
„ „	1	6 „	0,43	0,000	0,00
5. Citronens. Kali	1	3 „	0,42	0,067	0,047
6. „ „	1	3 „	0,42	—	0,028

Die Einwirkung ist also selbst bei Anwendung von schwefelsauren, wie oxalsauren und citronensauren Salzen und bei drei- bis sechstägiger Einwirkung eine minimale, obwohl der Kalkgehalt der Laugen überall etwas erhöht erscheint. Einzig die Citronensäure hatte eine geringe Kalialkalität bewirkt. (Ztschr. d. Vereins für Rüb.-Z.-Ind. **22**. 491—492.)

Paul Jochum, *Die Bestimmung der technisch wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Thone, wie Plastizität, Bindevermögen, Schwinden und Feuerbeständigkeit nach Zahlen.* Um die Plastizität der Thone zu ermitteln, nimmt man aus der Grube, aus der der betreffende Thon gewonnen wird, sowohl von der Sohle, von der Mitte, als auch von den oberen Thonschichten eine gröſsere Durchschnittsprobe, zerkleinert dieselbe, reibt sie in trocknem Zustande zu möglichst feinem Pulver, welches man wiederum durch ein Haarsieb siebt, und rührt diese so erhaltene Probe alsdann mit Wasser zu einem Teige an, den man gehörig durchknetet, und welchem man von demselben Thone soviel zusetzt, bis die Masse nicht mehr an den Händen haften bleibt. Aus diesem so erhaltenen Ballen formt man mittels hölzerner Formen Stäbe von 15 cm Länge und 15 qmm Querschnitt, welche man durch geeignetes Schneiden in solche vom Querschnitte $^{10}/_{10}$ qmm umwandeln kann. Diese Stäbe bringt man in einen eigens dazu vom Vf. konstruierten Apparat, mit

Hilfe dessen man einen ziffermäfsigen Ausdruck für die Plastizität des Thones erlangen kann.

Die bisher zur Bestimmung des Bindevermögens der Thone verwendeten Methoden sind mangelhaft und hat den Vf. veranlafst, auch hierfür ein Verfahren auszuarbeiten.

Unter dem „Schwinden" des Thones versteht man die Eigenschaft, sein Volum durch Abgabe von Wasser, Eingehen von chemischen Verbindungen oder dergl. zu verringern. Eine konstante Tabelle für das Schwinden eines bestimmten Thones läfst sich nicht entwerfen, besonders dann nicht, wenn der Thon dem Feuer ausgesetzt wird, da die Bestandteile immer variieren.

Die Versuche in dieser Hinsicht sind daher bei der Fabrikation von Zeit zu Zeit zu wiederholen, da immer, wenn auch kleine, Differenzen vorkommen. Bei den Bestimmungen hat Vf. zweierlei Schwindung beobachtet: 1. das Schwinden der geformten Stäbe von dem Augenblicke, wo der Stab die Form verlassen, bis zu seinem lufttrocknen Zustande und bei 30°, und 2. das Schwinden der Stäbe in hoher Temperatur, und zwar bei 1600 und bei 2000°.

	Aussehen der Stäbe nach dem Versuche bei Platinschmelzhitze	Mittlere Gröfse der Stäbe nach d. Temp. von 2000°	Mittlere Gröfse der Stäbe nach Platinschmelzhitze	Diejenigen Stäbe, bei denen noch eine Schwind. zu verzeichnen ist. Schwind. in %	Diejen. Stäbe, b. denen eine Ausdehnung bei Erhaltung der Formen meſsbar ist in %	Einteilung d. Thone in Klassen nach dem Grade der Feuerbeständigkeit, gemäfs dieser Versuche
I. TerreChampseau maigre	porös. zu $^3/_4$ zusammengeschmolzen	98 mm	nicht mehr meſsbar	—	—	III. Kl.
II. Sézane (Epernay) . . .	porös, rissig, doch Form gut erhalten	86	89	—	3,5 p. c.	II. „
III. Oberlahnst. .	aufgebläht, grofse Blasen, schaumig. Form verloren	94	nicht mehr meſsbar	—	—	IV. „
IV. Grofsalmerode	grofse Blasen, schaumig zusammengeschmolzen . .	99	do.	—	—	III. „
V. Andenne . .	Bruch etwas rissig, Form gut erhalten	78	80	—	2,5 p. c.	II. „
VI. Hettenleidelheim . . .	Bruch etwas rissig, Form gut erhalten	89	91	—	2,25 „	II. „
VII. Preschener Thon . . .	schaumig, zusammengeschmolzen	96,5	nicht mehr meſsbar	—	—	IV. „
VIII. Arloff . . .	grofsblasig, zusammengeschmolzen	99	do.	—	—	IV. „
IX. Ebernhahn .	Bruch etwas rissig, Form gut erhalten	89,5	92	—	3 p. c.	II. „
X. TerreChampseau grasse .	Bruch rissig, etwas gebogen	92	96	—	4,34 „	II. „
XI. Hettenleidelheim . . .	Bruch rissig, Form gut erhalten	90,5	94	—	3,3 p. c.	II. „
XII. Kaolin aus Klingenberg.	Bruch dicht, Form sehr gut erhalten	89,5	88	1,6 p. c.	—	I. „
XIII. Speicher . .	grofsblasig, zusammengeschmolzen	93,5	nicht mehr meſsbar	—	—	IV. „
XIV. Grubenthon Saargebiet .	Bruch dicht, Form vorzüglich erhalten	99,5	97	2,5 p. c.	—	I. „

Bei seinen Untersuchungen über die Feuerbeständigkeit der Thone wurde der Quarzzusatz vermieden und zur Bestimmung des Grades der Feuerbeständigkeit die Schwin-

dung, resp. Ausdehnung des Thones bei Platinschmelzhitze, das Aussehen der Kanten, die Art des Bruches und des Zusammenschmelzens u. dergl. in betracht gezogen. Auch hierzu bediente sich der Vf. einer eigens dazu ausgearbeiteten Methode und eines Apparates, welcher in der Abhandlung durch Beschreibung und Zeichnung eingehend erläutert ist. Vf. unterscheidet der Feuerbeständigkeit nach vier Klassen von Thonen:

1. Diejenigen Thone, welche bei vollständiger Erhaltung der Form und Dichte des Bruches noch ein Schwinden bei dieser Temperatur (der Platinschmelzhitze) konstatieren lassen. 2. Solche Thone, welche bei vollständiger Erhaltung der Form und ziemlicher Dichte des Bruches (der jedoch oft sehr kleine Risse zeigen wird), eine Ausdehnung der Stäbe, im Vergleiche zu den bei der Schwindung gefundenen Zahlen, aufweisen. Es wird dies 5 p. c. kaum übersteigen. Die dritte Klasse begreift in sich die Thone, die zum Teil zusammengeschmolzen und blasig im Innern geworden sind, aber noch die Form erkennen lassen. Die vierte Klasse Thone umfafst solche, die vollständig zusammengeschmolzen, grofsblasig und schaumig geworden sind, und die keine Form mehr erkennen lassen. Die bei den Bestimmungen eingehaltene Temperatur betrug nach Schätzung 2500° und wurde durch das Schmelzen von Platindrähten festgestellt.

Die auf vor. S. befindliche Tabelle giebt eine Übersicht über die erhaltenen Resultate. (Brochüre, Verlag von J. Horrwitz, Berlin 1885.)

Kleine Mitteilungen.

Braune Beize für Elfenbein. Hierzu eignet sich eine Lösung von übermangansaurem Kali besonders gut. Dieselbe wird in der Weise verwendet, dafs die fertig polierten Elfenbeinartikel 10- 20 Stunden in die kalte Lösung gelegt, hierauf getrocknet und dann mit einem wollenen Lappen abgewischt werden, worauf sie in der gewünschten Farbe mit tadellosem Glanze erscheinen. Durch Zusatz von destilliertem Wasser zu der Beize lassen sich beliebige Nüancen von Braun erzielen. (Ztschr. f. Drechsler; D. Ind.-Ztg. **26.** 248.)

Die Herstellung von Druckplatten auf galvanoplastischem Wege, von H. R. Sankey. (Schlufs.) Der nächste Punkt, welcher zu erwägen war, betraf die Schaltung der Bäder. Es fragte sich, sollte man alle Bäder nebeneinander, parallel oder alle nacheinander, oder endlich die Bäder in Gruppen nacheinander und diese Gruppen parallel schalten. Die vielfach beliebte Anordnung, die Bäder parallel zu schalten, erschien nicht zweckmäfsig wegen der grofsen Schwierigkeit, wenn nicht gar praktischen Unmöglichkeit, den Strom in jedem einzelnen Bade derart genau zu regulieren, wie dies für den vorliegenden besonderen Zweck unbedingt erforderlich war, weil einerseits nicht alle Bäder genau denselben Widerstand haben, und aufserdem der Widerstand der einzelnen Bäder nicht ganz konstant bleibt, so dafs selbst, wenn der Gesamtstrom reguliert würde, der Strom in jedem einzelnen Bade nicht unbeträchtlichen Veränderungen unterworfen sein würde.

Auch die gemischte Schaltung der Bäder, welche wir an dritter Stelle erwähnten, unterliegt denselben Bedenken, wenn auch vielleicht nicht in der nämlichen Ausdehnung. Da aber die Konstanterhaltung des Stromes in unserem Falle sehr wesentlich ist, wurde die Nacheinanderschaltung der Bäder beschlossen. Dazu kommt, dafs diese Schaltungsmethode gestattet, dünnere Leitungsdrähte zu verwenden und die Bäder in gröfserer Entfernung von der Dynamomaschine aufzustellen, und dafs auch die Herstellung der Verbindungen geringere Schwierigkeiten bereitet.

Es galt nun, sich zu überzeugen: 1. wie viele Bäder notwendig waren; 2. welche elektromotorische Kraft erforderlich sei, um in der gegebenen Anzahl von Bädern einen Strom von 30 Ampère zu erzeugen, wenn die Bäder sämtlich nacheinander geschaltet sind; 3. ob die zur Verfügung stehende Dynamomaschine so abgeändert werden könne, um die erforderliche elektromotorische Kraft und einen Strom von 30 Ampère zu erzeugen. Die Anzahl der Bäder wurde durch die Überlegung ermittelt, dafs in einer Woche 54,4 kg Kupfer niedergeschlagen werden sollen und dafs die Dynamomaschine in einer Woche ungefähr 44 Stunden lang arbeiten sollte.

Zur Bestimmung der Anzahl Bäder dient die Gleichung:

$$x\frac{30.44}{852} = 54{,}4,$$

und daraus folgt: $x = 35$ Bäder.[1]

[1] Dabei wurde nach Lord Rayleigh das elektromotor. Äquiv. des Kupfers zu 0,003 281 angenommen.

Um zu ermitteln, welche elektromotorische Kraft erforderlich ist, mußte der innere Widerstand jedes Niederschlagbades und die elektromotorische Gegenkraft eines Bades bekannt sein.

Mit Hilfe der WHEATSTONE'schen Brücke wurde im Durchschnitte der Widerstand eines Bades mit Platten von 0,72 qm Oberfläche und 19 mm Abstand zu 0,0087 Ohm ermittelt; freilich war die Genauigkeit des Endresultates mit Rücksicht auf die zu überwindenden Schwierigkeiten eine geringe. Die elektromotorische Gegenkraft jedes Bades schwankte zwischen 0,005 bis 0,015 Volt.

Die für ein einzelnes Bad erforderliche wirksame elektromotorische Kraft wurde zu 0,276 Volt, und die erforderliche gesamte elektromotorische Kraft zu $35 \times 0{,}276$ Volt $= 9{,}7$, also rund zu 10 Volt ermittelt. Es handelte sich nun darum, ob die zur Verfügung stehende Dynamomaschine von ELMORE derart abgeändert werden konnte, um eine Klemmenspannung von 10 Volt und einen Strom von 30 Ampère zu geben. Die verwendete Dynamomaschine hat in ihrer Einrichtung eine gewisse Ähnlichkeit mit einer Wechselstrommaschine. Ihr Anker besteht aus einer gußeisernen Scheibe von 457 mm Durchmesser, an deren beiden Seiten je zehn Drahtspulen liegen, welche aus 4,6 mm Draht gewickelt sind, und deren jede einen Widerstand von 0,003 Ohm besitzt. Die Spulen der Elektromagnete waren ähnlich denen der Ankerspulen, aber größer. Sie waren mit derselben Drahtsorte umwickelt, und jede Spule hatte einen Widerstand von 0,0347 Ohm. Diese Spulen waren an den gußeisernen Seitenwänden der Dynamomaschine befestigt, und der Anker rotierte zwischen denselben. Die Pole waren auf jeder Seite abwechselnd entgegengesetzt, und einem Nordpol auf der einen stand ein Südpol auf der anderen Seite gegenüber. Durch Schaltung der einzelnen Spulen, sowohl des Ankers als der Elektromagnete in Gruppen, parallel oder nacheinander, konnte Stromstärke und elektromotorische Kraft vielfach abgeändert werden. Die Maschine mußte natürlich, da sie ursprünglich Wechselströme liefert, einen wirklichen Kommutator besitzen. Wir verzichten darauf, die komplizierte Einrichtung desselben näher zu beschreiben. (Journ. Soc. Telegr. Eng. and Electr. **14**. 28—54; Elektrotechn. Ztschrft. **6**. 257—59. Juni.)

Inhalt: Atterberg, A., Die schwed. Methode zur Untersuchung arsenhaltiger Gegenstände 600. — Aubin, E., Bestimmung der Phosphorsäure in den Düngephosphaten 600. — Baum, J., Künstliche Darst. von Hippursäure und ähnlich zusammengesetzten Verbindungen 595. — Béhal, A., Trennung des Kupfers vom Kadmium 603. — Bert, P., Apparat von RAPH. DUBOIS zum Anästhesieren mittels titrierter Gemenge von Chloroform und Luft 599. — Braune Beize für Elfenbein 607. — Degener, P., Zersetzbarkeit des dreibas. Kalksaccharates durch einige Alkalisalze in 40 proz. Alkohol 605. — Duggan, J. R., Versuche über die Beziehungen der antiseptischen Wirkung zur chem. Konstitution 600. — Fallères, E., Maßanalyt. Bestimmung des Jodkaliums durch Eisen 602. — Gautier, H., Monochlormethylbenzol 596. — Hampe, W., Trennung des Zinks von allen Metallen seiner Gruppe 603. — Heiner, Quantitative Bestimmung d. Harzes in Seifen 604. — Herzfeld, A., Prakt. Anweis. zur Bestimm. von Zuckerarten für sich und in Gemengen 604. — Jochum, P., Bestimm. der techn. wichtigsten physikal. Eigensch. der Thone, wie Plastizität etc. 605. — Kellner, O., Fütterungsversuche mit Schafen über die Verdaulichkeit verschied. Futterstoffe etc. 599. — v. Knieriem, W., Verwert. der Cellulose im tier. Organismus 598. — Liebermann, L., Milchfettbestimm. 605. — Müller, F., Ein durch Essigs. fällbarer Eiweißkörper im Harn 597. — Neuss, Kefir 599. — Ostermayer, E., Best. d. Krystallwassergeh. in organ. Verbb. 603. — Rössing, A., Innere Kondensationen 593. — Sankey, H. R., Herstellung von Druckplatten auf galvanoplastischem Wege 607. — Stutzer, A., Trenn. von Proteïnstickstoff u. Amidstickstoff in vegetab. Subst. 404. — Turner, Th., Einfl. d. Silicums auf d. Eigensch. des Gußeisens 605. — Vrij, de, J. E., Verhalt. des Chinins zu Oxalsäure bei Gegenwart von Cinchonidin 604. — Webster, Ch. S. H., Chlorierung des Phloroglucins 593.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraße 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 1—7 ist erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Hierzu eine litterarische Beilage von der Verlagsbuchhandlung **Julius Springer** in Berlin.

№ 33. **Chemisches** 19. August 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

J. A. Le Bel und **M. Wassermann**, *Über die Reduktion der sechsatomigen Alkohole.* Seitdem die Reihe der sechsatomigen Alkohole durch neue Glieder (Sorbit und Perseït) bereichert worden, ist es von besonderem Interesse, die Kohlenwasserstoffe, welche daraus durch Reduktion entstehen, untereinander zu vergleichen. Man könnte zwar, um die Konstitution der verschiedenen sechsatomigen Alkohole aufzuklären, die sekundären Jodide, welche daraus leicht durch die Reaktion von WANKLYN und ERLENMAYER entstehen, vergleichen. Allein man ist nicht sicher, dafs diese Jodide wirklich miteinander vergleichbar sind, indem man nicht im voraus wissen kann, ob das Jod in den Jodiden verschiedener Entstehungsweise genau dieselbe Rolle spielt: so liefert z. B. der Mannit ein Jodid von der Formel $C_4H_9—CHJ—CH_3$, der Sorbit könnte $C_3H_7—CHJ—C_2H_5$ geben, und diese beiden Körper, obwohl sie von dem fundamentalen Kohlenwasserstoffe derivieren, würden doch verschiedene physikalische Eigenschaften besitzen.

Die Reduktion der Alkohole bis zu den Kohlenwasserstoffen kann nach der allgemeinen Methode von BERTHELOT ausgeführt werden, indem man das trockne Jodid mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure erhitzt. BOUCHARDAT hat diesen Prozefs auf den Mannit und Dulcit angewendet, welche er zuvor in sekundäre Jodide verwandelte, und erhielt einen bei 59° siedenden Kohlenwasserstoff, welchen er als identisch mit demjenigen ansieht, der von ihm durch successive Hydrogenation des Acetons erhalten wurde. Dieser Kohlenwasserstoff würde also Seitenketten besitzen und die Formel $(CH_3)_2—CH—CH=(CH_3)_2$ haben (**72**. 237,)

Andererseits erhält man durch Oxydation des sekundären Alkohols von WANKLYN und ERLENMAYER bekanntlich das Methylvaleryl, welches seinerseits normale Buttersäure giebt. Aus diesen successiven Transformationen, welche eine zwar lange, aber exakte Methode zur Charakterisierung des Moleküls bilden, könnte man schliefsen, dafs der Mannit keine Seitenkette hat, sondern den normalen, bei 68—69° siedenden Kohlenwasserstoff liefert.

Zwischen beiden Resultaten besteht ein Widerspruch. Um diesen aufzuklären, haben die Vff. die Reduktion des sekundären Jodids aus Mannit durch überschüssige Jodwasserstoffsäure bewirkt, und die dadurch erhaltenen Resultate bestätigen die Angaben von BOUCHARDAT. Dennoch konnten sie durch fraktionierte Destillation des Kohlenwasserstoffes eine gewisse Menge eines zwischen 59 und 68° siedenden Produktes abspalten. Hiernach liegt Grund zu der Annahme vor, dafs zwei Isomere existieren, von denen das eine der normale Kohlenwasserstoff und das andere ein Isomeres ist, dessen Entstehung der hohen Temperatur (280°), bei welcher sich die Reaktion vollzieht, zuzuschreiben ist. Beispiele derartiger Umwandlungen sind ziemlich bekannt.

Um sich von der Richtigkeit dieser Annahme zu überzeugen, haben die Vff. bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten versucht, und sie brachten deshalb das Jodid in einen Wasserstoffentwicklungsapparat (Zn + HCl) und leiteten die entwickelten Gase in schweres Petroleumöl, um die Dämpfe der flüchtigen Kohlenwasserstoffe zurückzuhalten. Sie iso-

lierten hierauf den Kohlenwasserstoff, indem sie das schwere Öl und den Wasserstoffapparat erhitzten. Diese Reduktion geht sehr leicht und ohne Verlust von statten, so dafs man dazu nur relativ geringer Mengen bedarf.

Der erhaltene Kohlenwasserstoff siedete genau bei 68—69°, war also der normale.

Die Vff. sind nach diesem Ergebnisse der Ansicht, dafs die in dieser Weise vereinfachte Darstellung der Kohlenwasserstoffe das Studium derselben erleichtern und die langwierige Oxydationsmethode überflüssig machen wird. (C. r. **100**. 1589—91. [29.*] Juni.)

Richard Anschütz, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure.* Das Chlorid einer Säure ist von ihren einfachsten Umwandlungsprodukten der reaktionsfähigste Körper. Obgleich die Salicylsäure seit Jahren zu den am leichtesten zugänglichen Carbonsäuren gehört, so hat ihr Chlorid den Angaben einer Reihe von Chemikern nach in reinem Zustande nicht dargestellt werden können. Das Salicylsäurechlorid wird noch besonders interessant dadurch, dafs die Flüssigkeit, die man als Salicylsäurechlorid anzusehen pflegt, bei der Destillation o-Chlorbenzoylchlorid liefert. Vf. beschlofs, das Studium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure von neuem aufzunehmen, wozu ihn ursprünglich folgende Betrachtungen bewogen.

Es schien denkbar, dafs das Salicylsäurechlorid intramolekular unter Anhydridbildung dieselbe Wirkung der COCl-Gruppe auf den OH-Rest zeigt, wie wir sie extramolekular bei der Einwirkung eines Carbonsäurechlorides auf ein Phenol eintreten sehen. Das so entstehende Lacton der Salicylsäure trat dann vielleicht mit Phosphorpentachlorid in der Art in Reaktion, dafs die CO-Gruppe in die CCl_2-Gruppe umgewandelt wurde. Verlief in der That die Reaktion in diesem Sinne, so beruhte die Bildung des o-Chlorbenzoylchlorides bei der Destillation des Lactonchlorides möglicher Weise nur auf einer intramolekularen Atomverschiebung. Die nachfolgenden Schemata veranschaulichen diese Betrachtungen:

$$C_6H_4\begin{cases}(1)\,C<\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\\(2)\,O-H\end{cases} - HCl = C_6H_4\begin{cases}(1)C=O\\|\\(2)O\end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases}(1)\,C=O\\|\\(2)\,O\end{cases} + PCl_5 = C_6H_4\begin{cases}(1)CCl_2\\|\\(2)O\end{cases} + POCl_3$$

$$C_6H_4\begin{cases}(1)CCl_2\\|\\(2)O\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}(1)COCl\\(2)Cl\end{cases}.$$

Wenn auch das Versuchsresultat zeigte, dafs die Einwirkung des Phosphorpentachlorides auf Salicylsäure einen anderen Weg nimmt, so hat Vf. den obigen Gedankengang doch angeführt, weil er die Hoffnung, ihn später experimentell zu verwirklichen, noch nicht aufgegeben hat.

Der Vf. stellt in seiner Arbeit zunächst die Arbeiten früherer Chemiker über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure zusammen (Chiozza, Drion, Couper, Kolbe und Lautemann, Kekulé, Glutz, Carius, Otto Fischer und Schreib) und berichtet dann über seine eigenen Untersuchungen.

o-Chlorcarbonylphenylorthophosphorsäuredichlorid, $C_6H_4\begin{cases}(1)\ COCl\\(2)\ OPOCl_2\end{cases}$. Als Ausgangsmaterial diente ausschliefslich Salicylsäure, die durch mehrtägiges Verweilen über Schwefelsäure im Exsikkator getrocknet war, und zwar wurde auf ein Äquivalent Salicylsäure nur ein Äquivalent Phosphorpentachlorid angewendet, da einmal nach Couper's und anderer Angaben zunächst nur ein Äquivalent Phosphorpentachlorid in Reaktion treten soll, und es ferner darauf ankam, schrittweise die Reaktion zu verfolgen.

Der Reaktionsverlauf ist ein durchaus gleichmäfsiger, und es wird nach dem Aufhören der Salzsäureentwicklung eine leicht gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten, die sofort der fraktionierten Destillation unter stark vermindertem Drucke unterworfen wurde. Es zeigte sich, dafs in Übereinstimmung mit Drion's und Couper's Angaben nur wenig Phosphoroxychlorid entstanden war. Nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorides stieg das Thermometer rasch, bis unter 11 mm Quecksilberdruck konstant bei 168° eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit überging und nur ein relativ geringer, etwas braun gefärbter sirupöser Rückstand im Fraktionskolben verblieb. Die Angabe Drion's, dafs das Einwirkungsprodukt des Phosphorpentachlorids auf Salicylsäure auch unter vermindertem Drucke nicht unzersetzt flüchtig sei, beruht demnach auf einem Irrtume.

Die Analyse ergab Zahlen, die (nicht vollkommen) mit der Formel $C_7H_4Cl_2PO_3$ übereinstimmten.

Das spezifische Gewicht des Chlorides ist $d^{24}_4{}^{0} = 1{,}55413$, Mittel aus zwei Bestimmungen. Behandelt man das Chlorid $C_7H_4Cl_2PO_3$ mit Wasser, so zeigt es je nach den Reaktionsbedingungen ein verschiedenes Verhalten. Mit wenig Wasser übergossen, erwärmt es sich nach kurzer Zeit stark und geht in Lösung. Aus der Lösung krystallisiert beim Erkalten reine Salicylsäure. Behandelt man das Chlorid mit viel Wasser und schüttelt, wenn nötig, unter Abkühlung, bis Auflösung erfolgt ist, so giebt die so erhaltene Lösung mit Eisenchlorid keine Reaktion auf Salicylsäure, erst nach mehrtägigem Stehen nimmt die mit Eisenchlorid versetzte Flüssigkeit allmählich eine violettbraune Farbe an. Kocht man dagegen die in der Kälte bereitete Lösung des Chlorides, so enthält sie nach dem Kochen Salicylsäure, Phosphorsäure und Salzsäure.

Die Resultate der Analysen und das Verhalten des Körpers gegen Wasser beweisen, dafs das auf die oben beschriebene Weise dargestellte Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure identisch ist mit dem früher von COUPER unter dem Namen *„Trichlorophosphate de salicyle"* $C_{14}H_4Cl_3PhO_6$ beschriebenen Körper, dessen empirische Formel in heutigen Atomgewichten und Atomzeichen, $C_7H_4Cl_2PO_3$, also die oben ermittelte ist.

Es war interessant, zu erfahren, wie sich das Chlorid $C_7H_4Cl_2PO_3$ bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke verhalten würde. Das reine Chlorid zeigt vollkommen das Verhalten des COUPER'schen Reaktionsproduktes von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure. Der von COUPER gegebenen Beschreibung ist nichts neu hinzuzufügen, das Chlorid destilliert gröfstenteils unzersetzt bei 285—295° über. Auch eine andere Beobachtung COUPER'S, dafs beim raschen Destillieren des Chlorides $C_7H_4Cl_2PO_3$ über 300° unter Salzsäureabspaltung eine Flüssigkeit übergeht, aus der sich beim Stehen im geschlossenen Rohre voluminöse Krystalle absetzen, fand man bestätigt. Die auch vom Vf. erhaltenen Krystalle, offenbar das „Monochlorophosphate de salicyle" COUPER'S schmolzen etwas über 80°. Die Formel des „Monochlorophosphate de salicyle" $C_7H_4ClPO_4$ unterscheidet sich von der Formel des „Trichlorophosphate de salicyle" $C_7H_4Cl_3PO_3$ dadurch, dafs sie an Stelle von zwei Chloratomen ein Atom Sauerstoff enthält.

In der That gelingt es unschwer, nach der vor kurzem vom Vf. veröffentlichten Methode (LIEB. Ann. **226**. 13) durch Erhitzen mit der äquivalenten Menge wasserfreier Oxalsäure das Chlorid $C_7H_4Cl_2PO_3$ in das Chlorid $C_7H_4ClPO_4$ überzuführen. Bei einer Temperatur von 80—90° löst sich die wasserfreie Oxalsäure in dem Chlorid $C_7H_4Cl_2PO_3$ unter lebhafter Gasentwicklung vollständig auf. Sobald die Gasentwicklung aufgehört hat, unterwirft man die klare Flüssigkeit der Destillation unter vermindertem Drucke. Unter 11 mm Druck geht bei 181° eine farblose, leicht schon im Abflufsrohre des Fraktionskolbens zu einer krystallinischen weifsen Masse erstarrende Flüssigkeit über. Der feste Körper schmilzt bei 80°, und seine Elementaranalyse lieferte auf die Formel $C_7H_4ClPO_4$ stimmende Werte. In einem schlecht verschlossenen Exsikkator ging dieses Monochlorid unter Anziehung von Wasser und Abspaltung von Salzsäure in eine bei 145° schmelzende, an der Luft zerfliefsliche Verbindung über, deren Elementaranalyse am besten auf die Formel $C_7H_5PO_5$ stimmt. Beide Substanzen bedürfen noch einer genaueren Untersuchung.

Von der Konstitution des „Trichlorophosphate de salicyle" kann man sich vom heutigen Standpunkte der Wissenschaft aus unschwer Rechenschaft geben. Die Salicylsäure ist o-Oxybenzoesäure oder o-Carboxylphenol. Auf das Carboxyl einer Säure wirkt Phosphorpentachlorid leichter ein, als auf das Hydroxyl eines Phenols. Das Phosphorpentachlorid wird zunächst das Carboxyl in das Chlorcarbonyl umwandeln und dabei selbst in Phosphoroxychlorid übergehen. Phosphoroxychlorid reagiert leicht mit Phenol und liefert als erstes Produkt der Reaktion Phenylphosphorsäuredichlorid. Der Prozefs der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoesäure, und der Prozefs der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenol:

$$C_6H_5COOH + PCl_5 = C_6H_5COCl + POCl_3 + HCl$$
$$C_6H_5OH + POCl_3 = C_6H_5O.POCl_2 + HCl$$

vollziehen sich daher bei der Salicylsäure nacheinander, da in derselben sowohl die COOH-Gruppe in ähnlicher Bindung wie in der Benzoesäure, als die OH-Gruppe in ähnlicher Bindung wie im Phenol enthalten ist. Die Reaktion des Phosphorpentachlorides auf Salicylsäure verläuft also in zwei Phasen:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\[2]OH\end{cases} + PCl_5 = C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\[2]OH\end{cases} + POCl_3 + HCl$$
$$C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\[2]OH\end{cases} + POCl_3 = C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\[2]OPOCl_2\end{cases} + HCl.$$

Der so entstehende Körper ist das „Trichlorophosphate de salicyle" COUPER's. Adoptiert man diese Interpretation, so ist es klar, warum zunächst nur ein Molekül Phosphorpentachlorid in Reaktion tritt, warum sich wenig Phosphoroxychlorid bildet, warum das Produkt mit Wasser entweder freie Salicylsäure und Phosphorsäure, oder eine in Wasser lösliche Verbindung liefert, in welcher der Salicylsäurerest wohl dieselbe Rolle spielt, wie der Phenolrest in der Monophenylorthophosphorsäure.

Wollte man für das „Trichlorophosphate de salicyle" einen rationellen Namen einführen, so würde folgende Bezeichnung die Konstitutionsformel:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\[2]OPOCl_2\end{cases}$$

wiedergeben: *o-Chlorcarbonylphenylorthophosphorsäuredichlorid.*

Vf. hat den Gang der Einwirkung von äquivalenten Mengen Phosphorpentachlorid und Salicylsäure immer mit der Wage verfolgt; hierbei zeigte sich, daſs bei einem Versuche 74,1 p. c., bei einem anderen 81,9 p. c. der berechneten Menge $C_6H_4.COCl.OPOCl_2$ erhalten wurden. Auf ein Molekül angewandtes Phosphorpentachlorid werden zwei Moleküle Salzsäure entwickelt, eher etwas mehr, denn der „Verlust" ist bei der Sorgfalt, mit der gearbeitet wurde, wohl vorzugsweise auf Rechnung nicht absorbierter Salzsäure zu setzen.

Zwischen der Menge des bei einem Versuche entstandenen Phosphoroxychlorides und der Menge des nicht destillierbaren Rückstandes scheint ein bestimmtes Abhängigkeitsverhältnis zu bestehen. Vf. hat den undestillierbaren Rückstand noch nicht näher untersucht, von seinem gröſseren oder geringeren Betrage scheint das Verhalten abhängig zu sein, welches das nicht im Vakuum rektifizierte rohe Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke zeigt. Auch über die günstigsten Bedingungen für die Bildung von o-Chlorbenzoylchlorid aus dem Einwirkungsprodukte von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure wird später berichtet werden.

Was schlieſslich die beiden oben erwähnten festen Körper, das bei 80° schmelzende Monochlorid, $C_7H_4ClPO_4$, und die chlorfreie, bei 145° schmelzende Substanz $C_7H_5PO_5$ anlangt, so ist über das chemische Verhalten beider Verbindungen noch zu wenig bekannt, als daſs man mit Sicherheit Konstitutionsformeln für dieselben aufstellen könnte. Das Monochlorid ist vielleicht unter Berücksichtigung seiner Entstehung aus 1. *o-Chlorcarbonylphenylorthophosphorsäuredichlorid* und *Oxalsäure*, als 2. *o-Chlorcarbonylphenylmetaphosphorsäureäther* und der bei 145° schmelzende Körper als 3. *o-Carboxylphenylmetaphosphorsäureäther* aufzufassen.

Die Beziehungen der drei Substanzen zu einander, zur Salicylsäure und zu den Phosphorverbindungen, als deren Derivate sie betrachtet werden können, gehen aus der nachfolgenden Formelzusammenstellung hervor:

1) $C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\[2]OPOCl_2\end{cases} = PO\begin{cases}O[2]C_6H_4[1]COCl\\Cl\\Cl\end{cases}$

2) $C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\[2]OPO_2\end{cases} = PO\begin{cases}O[2]C_6H_4[1]COCl\\O\end{cases}$

3) $C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\[2]OPO_2\end{cases} = PO\begin{cases}O[2]C_6H_4[1]COOH\\O\end{cases}$

Die Frage nach der Art der Einwirkung des Phosphorpentachlorides auf Salicylsäure ist durch die beschriebenen Versuche keineswegs erschöpfend beantwortet, wohl aber ist eine sichere Basis gewonnen, von der aus weitere Experimente zu einer völligen Einsicht in diese Prozesse führen werden. (LIEB. Ann. **228**. 308—21. Juni. Bonn.)

Carnelley und **Andrew Thomson**, *Über Bromderivate des Diphenyls, Tolylphenyls und Ditolyls. Tribromdiphenyl* $C_6H_4Br.C_6H_3Br_2$ (1 : 4—1 ? ?) dargestellt durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Diphenyl, gelöst in 1 : 4 Tolylphenyl, krystallisiert in farblosen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 90°; sehr schwer löslich in heiſsem Alkohol. *Monobrom-* (1—4) *tolylphenyl* $C_{13}H_{11}Br$ erhalten durch Bromieren des reinen Kohlenwasserstoffes, krystallisiert in kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 131°; fast unlöslich in kaltem und schwer löslich in heiſsem Alkohol, leicht löslich in Benzol. Zwei isomere Modifikationen von *Dibrom-* (1—4) *tolylphenyl* $C_{13}H_7Br_2.CH_3$ wurden erhalten durch Einwirkung von Brom auf den (1—4) Kohlenwasserstoff, doch war es nicht möglich, dieselben zu trennen. Durch Oxydation des Gemenges wurden zwei isomere Modifikationen der Dibromphenylbenzoesäure $C_{13}H_7Br_2.COOH$ erhalten; die eine schmilzt bei 202°, die andere bei 232°. *Monobrom-* (2—4') *ditolyl* $C_6H_4Me.C_6H_3BrMe(Br?)$ wurde dargestellt durch Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff. Es krystallisiert in feinen mikro-

skopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 94°, ist nur wenig löslich in kaltem Alkohol, schwer in heifsem, leicht in Äther und Benzol, giebt bei der Oxydation Monobromterephtalsäure, Schmelzpunkt 306°. *Monobrom-* (2—4′) *ditolyl* $C_6H_4Me.C_6H_3BrMe$ (Br = 4), ein Öl, welches bei der Oxydation Monobromdiphenylsäure $C_6H_4(COOH).C_6H_3Br.COOH$ giebt, Schmelzpunkt 215°, und giebt bei der Oxydation 4 : 2 : 1 Monobromphtalsäure $C_6H_2Br(COOH)_2$; Schmelzpunkt 203°. *Dibrom-* (— 4)′ *ditolyl* $C_{14}H_{12}Br_2$ wurde durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf den Kohlenwasserstoff erhalten; krystallisiert in schönen langen, haarfeinen glänzenden Nadeln, Schmelzpunkt 156°. Diese Dibromverbindung verhält sich bei der Oxydation bemerkenswert, indem sie zuerst eine glänzende gelbe Verbindung vom Schmelzpunkt 170° und der Zusammensetzung eines Diketons $C_{12}H_6Br_2(CO)_2$ giebt, welche isomer mit Dibromphenanthrenchinon ist; bei weiterer Oxydation entsteht ein glänzendes gelbes Produkt, welches dem eben erwähnten Diketon ähnlich ist, aber bei 201° schmilzt und die Zusammensetzung einer Dibromdiphenylsäure $C_{12}H_6Br_2(COOH)_2$ hat, in der Konstitution von derselben aber verschieden ist, da es nicht die Eigenschaften einer Säure zu besitzen scheint. (Chem. N. **52.** 6. 3. Juli [18. Juni]. London Chem. Soc.)

M. Henius, *Über Ammoniakderivate des Benzils.* Die nachfolgenden Untersuchungen sind schon vor längerer Zeit ausgeführt worden (Inauguraldissertation, Marburg 1881), ihre Veröffentlichung aber, abgesehen von einer kurzen gelegentlichen Notiz (Ber. Chem. Ges. **16.** 889), zufällig unterblieben. In der Zwischenzeit hat sich auch JAPP (das. **16.** 2636 und Chem. Soc. Journ. Trans. 1883, 12) mit hiergehörigen Verbindungen beschäftigt; derselbe kommt aber bezüglich der Interpretation einiger Reaktionen und bezüglich des Molekulargewichts einiger Verbindungen zu ganz anderen Resultaten. Vf. zweifelt nicht, dafs die von JAPP gegebenen Interpretationen richtig sind, und eine ausführliche Publikation seiner Arbeit könnte deshalb unnötig erscheinen, wenn nicht ältere Arbeiten von LAURENT über denselben Gegenstand vorlägen, mit deren Resultaten die des Vf.'s durchaus nicht stimmen, so dafs eine Mitteilung seiner Beobachtungen und namentlich auch der analytischen Belege erforderlich ist, um Irrtümer und Verwechslungen zu vermeiden. Vf. hat indessen die Arbeit nicht unternommen, um LAURENT's Angaben zu kontrollieren, sondern um das Benzil in seinem chemischen Verhalten mit dem Phenanthrenchinon zu vergleichen und so für letzteres bezüglich der Frage: „ist das Phenanthrenchinon ein Doppelketon oder nicht?" weitere Anhaltspunkte zu gewinnen.

Zur Zeit dürfte diese Frage wohl im bejahenden Sinne entschieden sein; das Phenanthrenchinon erscheint in demselben Sinn als Doppelketon wie das Benzil, wenngleich es sich gegen naszierenden Wasserstoff in anderer Weise verhält. Das abweichende Verhalten — Bildung von Hydrochinon — bei dem Phenanthrenchinon und anderen Chinonen kann aber wohl so erklärt werden, dafs in diesen Verbindungen beide CO in einem Ringe sich befinden, was bei dem Benzil und ähnlichen Doppelketonen nicht der Fall ist.

Des Vf.'s Versuche schliefsen sich direkt an die von A. HOF (Inauguraldissertation, Marburg 1880; vorläufige Mitteilung: Ber. Chem. Ges. **12.** 1642) über das Phenanthrenchinon ausgeführten an, er zweifelt auf Grund der Angaben von LAURENT nicht, dafs bezüglich der Ammoniakderivate Analogien zwischen Benzil und Phenanthrenchinon vorhanden seien. Aus dem Phenanthrenchinon sind z. B. Verbindungen dargestellt worden von der Formel:

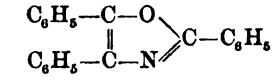
$$C_{14}H_9NO \text{ und } C_{28}H_{16}N_2.$$

Phenanthrenchinonimid.

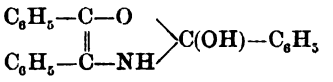
Diesen Verbindungen konnten entsprechen LAURENT's *Imabenzil*, $C_{14}H_{11}NO$, und *Benzilam*, wenn letzterem statt der Formel $C_{28}H_{18}N_2$ die Formel $C_{28}H_{20}N_2$ zukommt. Die angestellten Versuche ergaben dann bald, dafs keine Analogien vorhanden sind; die von LAURENT beschriebenen drei Ammoniakderivate des Benzils: Imabenzil, Benzilimid und Benzilam existieren zwar, aber sie besitzen eine ganz andere Zusammensetzung, als LAURENT angiebt.

Weiter hat Vf. bestimmt nachgewiesen, dafs das von ZININ (LIEB. Ann. **34.** 190) beschriebene Azobenzil identisch ist mit dem Benzilam von LAURENT. Auf die Analysen ist grofse Sorgfalt verwendet worden, die aus denselben für das Benzilam und aller Wahrscheinlichkeit nach auch die für das Benzilimid berechneten Formeln bedürfen aber der Berichtigung; das Imabenzil ist $C_{42}H_{32}N_2O_4$, das Benzilam, $C_{21}H_{15}NO$, das Benzilimid wahrscheinlich $C_{21}H_{17}NO_2$, während Vf. für das Benzilam die Formel $C_{42}H_{32}N_2O_2$, für das Benzilimid die Formel $C_{42}H_{32}N_2O_4$ berechnete.

Was die Konstitution der Ammoniakderivate des Benzils angeht, so ergaben die Versuche von JÁPP für das Benzilam die Formel:



woraus für das Benzilimid die Formel:



folgen würde, während sich für das Imabenzil zunächst noch keine Konstitutionsformel aufstellen läfst.

Aufser mit Ammoniak hat Vf. noch Versuche mit Methylamin, Äthylamin, Anilin und Toluidin angestellt, ohne charakteristische Verbindungen erhalten zu können. (LIEB. Ann. **228**. 339—56. Juni.)

Mary E. Ovens und **Francis R. Japp**, *Über die Kondensationsprodukte von Benzil mit Äthylalkohol.* Die von JENA (**70**. 339. 561) als Tolanalkohol $C_{14}H_{12}O_2$ beschriebene Verbindung, welche von LIMPRICHT und SCHWANERT (**71**. 371) als Äthylbenzoin von der Zusammensetzung $C_{30}H_{26}O_4$ bezeichnet worden ist, erhielten die Vf. beim Zusammenbringen von 10 g Ätzkali in 2,5 l Alkohol mit gepulvertem Benzil nach vierzehntägigem Stehen. Die Verbindung stellt kleine glänzende Krystalle vor, welche bei 120° den Krystallisationsalkohol abgeben und bei 200—201° schmelzen. Ihre Zusammensetzung ist $C_{30}H_{24}O_4$; die Alkoholverbindung hat die Formel $C_{30}H_{24}O_4.C_2H_6O$. Mit Benzol und Essigsäure bildet der Körper Molekularverbindungen; dagegen war es nicht möglich, das von LIMPRICHT und SCHWANERT beschriebene Monoacetylderivat darzustellen. Aus der Mutterlauge obiger Verbindung ist ein gelbes krystallinisches Pulver gewonnen worden, welches bei 232° schmolz und die Zusammensetzung $C_{40}H_{34}O_4$ besafs; die Verbindung kann nach der Gleichung: $3C_{14}H_{10}O_2 + 2C_2H_6O = C_{40}H_{34}O_4 + 4H_2O$ entstanden sein. Verdünnte alkoholische Kalilauge wirkt langsam auf Benzoin in der Kälte ein, und, wenn man die Luft während der Reaktion ausschliefst, verwandelt sich letzteres in seidenglänzende Nadeln, welche bei 250° schmelzen. Das Nähere über diese Verbindung werden die Vff. bald mitteilen. (Amer. Chem. Journ. **7**. 16—21. London.

Raphael Meldola, *Über die Konstitution der Haloidderivate des Naphtalins.* Der Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung ist ein neues *Bromnitroalphaacenaphtalid* (Schmelzp. 225°), welches durch Einwirkung von Brom auf eine kalte essigsaure Lösung der LIEBERMANN'schen Mischung der Nitroacenaphtalide erhalten wird; unter diesen Umständen wird das p-Nitroacenaphtalid allein angegriffen. Das so erhaltene Bromnitroacenaphtalid giebt ein neues Bromnitronaphtylamin (Schmelzp. 127°) NH_2:Br:NO_2 = 1:2:4 und bei Einwirkung wässeriger kaustischer Alkalien wird es in ein entsprechendes *Bromnitronaphtol* (Schmelzp. 146°) umgewandelt, von welchem verschiedene Metallderivate dargestellt und analysiert wurden.

Der Vf. hat bei dieser Gelegenheit das LIEBERMANN'sche γ-Nitroacenaphtalid im reinen Zustande dargestellt; es schmilzt bei 117°. Alle Derivate desselben waren identisch mit den aus p-Nitroacenaphtalid erhaltenen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs die γ-Modifikation ein physikalisches Isomeres der p-Verbindung ist. Der Vf. fand, dafs die γ-Verbindung weniger leicht auf Brom einwirkt, als das gewöhnliche p-Nitroacenaphtalid. Die Konstitution von LIEBERMANN's Nitrobromnaphtylamin (aus Bromacenaphtalid) wurde durch Reduktion seines Acetylderivates, welches eine Amidobase giebt, festgestellt.

Es wurden zwei *Nitrobromnaphtaline* aus den zwei Nitrobromnaphtylaminen (dem LIEBERMANN'schen und dem des Vf.'s) gewonnen; sie zeigen weder im Aussehen, noch im Schmelzpunkte (131—132°) Verschiedenheiten. Dennoch mufs aus der Art, in welcher sie entstehen, geschlossen werden, dafs das eine die Stellung NO_2:Br = 2:4 und das andere Br:NO_2 = 2:4 hat, eine Ansicht, welche dadurch bestätigt wird, dafs beide dasselbe m-Dibromnaphtalin (Schmelzp. 64°) geben, wenn NO_2 durch Brom ersetzt wird. Diese zwei Nitrobromnaphtaline werden leicht durch Zusatz von Zinkstaub zu der kalten essigsauren Lösung reduziert. Das resultierende *Bromnaphtylamin* (NH_2:Br = 2:4) schmilzt bei 71,5° und das andere (Br:NH_2 = 2:4) bei 62°; ihr Acetylderivat hat den gleichen Schmelzpunkt 186,5—187°.

Ein zweites Atom Brom kann leicht in jedes dieser Bromacenaphtalide eingeführt werden. Die dadurch entstehenden Bromacenaphtalide schmelzen bei derselben Temperatur (221—222°). Die entsprechenden Dibromnaphtylamine schmelzen entsprechend bei 101 bis 102° (die α-NH_2-Modifikation) und 105° (die β-NH_2-Modifikation), und beide liefern

dasselbe Dibromnaphtalin (Schmelzp. 74°), wenn die NH_2-Gruppe durch Wasserstoff ersetzt wird. Hier sind zwei Formeln für jede Modifikation möglich; die wahrscheinlichere für die Dibromnaphtylamine sind nach dem Vf.

NH_2:Br:Br = 1 : 3—1′ (Schmelzp. 101—102°) und
NH_2:Br:Br = 2 : 4—2′ (Schmelzp. 105°),

während die Konstitution des Dibromnaphtalins Br:Br = 1 : 3 ist.

Die diesen beiden Dibromnaphtylaminen entsprechenden *Tribromnaphtaline* wurden ebenfalls dargestellt.

In einer folgenden Abteilung seiner Arbeit behandelt der Vf. die Jodderivate des Naphtalins. Das Gemenge der Nitroacenaphtalide, welches durch Nitrieren einer Lösung von α-Acenaphtalid in Essigsäure entsteht, wurde durch Einwirkung von alkoholischem Kali in ein Gemenge der entsprechenden Nitronaphtylamine umgewandelt. Das letztere dann diazotiert und durch Einwirkung von Jodwasserstoff in die entsprechenden Nitrojodnaphtaline übergeführt. Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol isolierte man das Hauptprodukt, welches die p-Modifikation ist (*α-Nitrojodnaphtalin*; J:NO_2 = 1 : 4; Schmelzp. 123°) von der o-Verbindung (*β-Nitrojodnaphtalin;* J:NO_2 = 1 : 2; Schmelzp. 108,5°). Ein drittes (*γ*)*Nitrojodnaphtalin* (NO_2:J = 1 : 2; Schmelzp. 88,5°) wurde durch Hydrolyse des JACOBSEN'schen Nitroacenaphtalids (Ber. Chem. Ges. **14**. 805) und Ersetzung der NH_2-Gruppe durch Jod erhalten.

β-Nitrojodnaphtalin kann nicht reduziert werden, ohne dafs das Jodatom verdrängt wird, und es entsteht dann β-Naphtylamin. Die α- und γ-Modifikationen lassen sich durch Reduktion mit Zinkstaub und kalter Essigsäure in die entsprechenden Jodnaphtylamine umwandeln, doch konnten diese Basen wegen ihrer Unbeständigkeit nicht isoliert werden. Durch direktes Diazotieren und Zersetzung mit Jodwasserstoffsäure aber werden die beiden Jodnaphtylamine in die entsprechenden Dijodnaphtaline umgewandelt. Die 1 : 4 Modifikation schmilzt bei 109—110°, die 1 : 2 Dijodnaphtaline bei 80°.

Durch Ersetzung der NH_2-Gruppe in den Bromnaphtylaminen durch Jod wurden drei *Bromjodnaphtaline* erhalten, nämlich Br:J = 1 : 4 (Schmelzp. 83,5°); Br:J = 1 : 2 (Schmelzp. 94°) und Br:J = 1 : 3 (Schmelzp. 168°).

Weder das α- noch das β-Acenaphtalid kann direkt jodiert werden; doch wurde das α-Jodacenaphtalid (Schmelzp. 196°) durch Reduktion von α-Nitrojodnaphtalin (Schmelzp. 123°) und Acetylen mittels Essigsäureanhydrid erhalten. Dieses *Jodacenaphtalid* (Schmelzp. 235—236°) liefert eine Nitroverbindung, welche durch Einwirkung von kaustischem Kali in *Nitrojodnaphtol* übergeht, HO:NO_2:J = 1 : 2 : 4 (Schmelzp. 145—146°).

Jodbetanaphtol wurde dargestellt durch Behandlung einer Lösung von β-Naphtol in Eisessig mit Jod bei Gegenwart von Bleiacetat und wasserfreiem Natriumacetat in derselben Lösung. Es krystallisiert in weifsen bei 97° schmelzenden Nadeln und ist in sehr verdünnten Alkalien löslich. (Chem. N. **51**. 281. 12. [4.] Juni. London Chem. Soc.)

O. Hesse, *Notiz über Opionin.* Mit diesem Namen bezeichnet der Vf. eine Substanz, welche er wiederholt im Smyrnaer Opium aufgefunden hat. Wird die Lösung, welche bei Anwendung von überschüssiger Kalkmilch auf Opium bei gewöhnlicher Temperatur entsteht, mit Essigsäure schwach übersättigt und dann auf etwa das Gleiche des angewandten Opiums abgedampft, wobei darauf zu achten ist, dafs die Lösung stets sauer reagiert, so scheidet sich eine braune flockige Masse ab, welche ein Gemenge von Opionin, Gips und anderen Substanzen ist. Ammoniak entzieht diesem Gemisch das Opionin, das alsdann aus der klar filtrierten Lösung durch Salz- oder Essigsäure abgeschieden werden kann. Durch wiederholte Behandlung desselben mit Äther oder Alkohol und etwas Tierkohle wird es farblos und rein erhalten.

Das Opionin bildet konzentrisch gruppierte kleine Nadeln, welche unter Braunfärbung bei 227° schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol und Äther, kaum in kochendem Wasser, besitzt keine Wirkung auf blaues oder rotes Lackmuspapier und scheint stickstofffrei zu sein, wenigstens gaben kleine Mengen von Opionin, welche mit etwas Natronkalk erhitzt wurden, kein Ammoniak aus. In Ammoniak löst es sich mäfsig und mit gelber Farbe; beim Verdunsten dieser Lösung scheidet es sich wieder ab, jedoch erheblich braun gefärbt. In Kalilauge oder Kalkwasser löst es sich leicht; auch diese Lösungen sind gelb gefärbt, jedoch liefern sie auf Zusatz von Säuren das Opionin in Form eines fast farblosen krystallinischen Niederschlags. Mit Eisenchlorid giebt seine alkoholische Lösung in der Kälte keine Färbung, beim Erwärmen dagegen flockigen Niederschlag und braunrote Fällung, mit FEHLING'scher Lösung seine kalische Lösung keine Reduktion. Wird seine Auflösung in Kalkmilch gekocht, so zersetzt es sich, und es bildet sich eine Säure, welche sich in Wasser und Äther sehr leicht löst und beim Verdunsten dieser Lösungen in zarten Nadeln zurückbleibt. Die mit Ammoniak möglichst neutralisierte wässerige Lösung dieser

Säure giebt mit Bleizucker keinen Niederschlag, auf Zusatz von etwas Ammoniak dagegen eine voluminöse flockige Fällung.

Eine andere Säure, welche in etwas gröfserer Menge erhalten wurde, und für die Vf. den Namen *Opionylsäure* gewählt hat, entsteht aus dem Opionin beim Schmelzen desselben mit Kaliumhydroxyd. Diese Säure löst sich sehr leicht in Äther und Wasser und krystallisiert aus letzterer Lösung in langen derben farblosen, bei 126° schmelzenden Prismen. Die mäfsig konzentrierte und mit Ammoniak genau neutralisierte wässerige Lösung der Opionylsäure giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, mit Bleizucker erst einen Niederschlag auf Zusatz von Ammoniak, mit Silbersalpeter einen weifsen amorphen flockigen Niederschlag. Letzterer Niederschlag verwandelt sich nach wenigen Minuten in kleine Nadeln.

Die Zusammensetzung des Opionins sowohl wie der aus demselben erhaltenen Säuren konnte bis jetzt wegen Mangel an Material nicht ermittelt werden, jedoch beabsichtigt Vf., wenn irgend thunlich, dies später nachzuholen. (Lieb. Ann. **228**. 299—300. Juni.)

L. Sostegni, *Einige Untersuchungen über die aus Torf gewonnenen Humuskörper.* Der Vf. führt zunächst die Resultate früherer Untersuchungen über die Humuskörper von Mulder, Detmer und Simon an und zeigt, dafs dieselben wenig Übereinstimmung besitzen. Demnach ist die chemische Zusammensetzung der Humuskörper bis jetzt noch ungewifs; es scheint, dafs es Gemenge sehr ähnlicher Körper sind, welche in fortwährender Transformation sich befinden. Der Vf. hat nun Versuche angestellt, welche den Zweck hatten, aus diesen Substanzen Körper zu isolieren, welche eine bestimmtere und beständigere Zusammensetzung hätten; ferner nachzusehen, was für ein Unterschied zwischen den aus Torf oder Erde und den künstlich mit Säuren oder Alkalien aus organischen Verbindungen erhaltenen Humuskörpern seien.

Schon im Anfang seiner Versuche bemerkte er, dafs ein Teil in Alkohol löslich war und andere Eigenschaften besafs, als der unlösliche Teil. Er untersuchte verschiedene Torfarten, und zwar einen braunen, ziemlich zersetzten Torf aus der Ebene von Cortatone im Mantuanischen und einen dunkleren, in der Zersetzung noch weiter vorgeschritteneren Torf von S. Giorgio ebenfalls im Mantuanischen. Von jedem wurden 150 g mit 2 l zweieinhalbprozentiger Natronlauge acht Stunden lang an zwei aufeinanderfolgenden Tagen destilliert.

Das alkalische Destillat wurde in mit HCl angesäuertem Wasser aufgefangen; es entwickelten sich teils stinkend, teils ätherisch riechende Produkte, welche aber wegen der geringen Menge nicht näher untersucht werden konnten; ebenso sah man im Destillate eine leichte Rosafärbung.

Das neben dem Ammoniak oder Ammoniakderivaten in gröfster Menge auftretende Produkt war Ameisensäure, welche leicht an ihrer Reaktion mit Quecksilberchlorid erkenntlich war. Die Auflösung der Humussubstanz wurde von Humin und den Torfrückständen abfiltriert; aus dem Filtrate schlug verdünnte Schwefelsäure die Huminsäure nieder. Die gewaschene Huminsäure wurde zweimal wieder gelöst und mit HCl gefällt und trotz des grofsen Verlustes an Substanz so lange gewaschen, bis das Filtrat keine Salzsäure mehr enthielt. Die so gewonnene Huminsäure wurde mit 85 p. c. Alkohol behandelt, dann filtriert und der Alkohol abgedampft. Beide Portionen wurden bei 100° C. so lange getrocknet, bis sie konstantes Gewicht besafsen, und dann analysiert.

Folgendes sind die aus beiden Torfsorten erhaltenen Resultate:

In Alkohol lösliche Substanz.

				Mittel	
Torf von Cortatone	C p. c.	62,03	62,27	62,22	62,17
„ „	H p. c.	4,84	4,99	4,86	4,89 } C p. c. 62,94
„ S. Giorgio	C p. c.	63,88	63,73	63,54	63,71 } H p. c. 5,07
„ „	H p. c.	5,34	5,32	5,13	5,25

In Alkohol unlösliche Substanz.

Torf von Cortatone	C p. c.	58,21	56,99	58,30	57,83
„ „	H p. c.	5,03	4,84	5,06	4,97 } C p. c. 57,65
„ S. Giorgio	C p. c.	57,25	57,80	57,40	57,48 } H p. c. 4,89
„ „	H p. c.	4,83	4,83	4,80	4,82

Gewifs stimmen diese Resultate nicht sehr miteinander überein, aber man mufs bedenken, dafs es amorphe, nicht schmelzbare, unkrystallisierbare Körper sind, welche man unmöglich rein erhalten kann.

Ferner muſs bemerkt werden, daſs Vf. die Huminsäure des Torfs von S. Giorgio viel länger wusch, und daher (da das Filtrat nie ganz farblos ist) enthält wahrscheinlich die in Alkohol unlösliche Huminsäure von Cortatone noch kohlenstoffreichere lösliche Huminsäure.

Aus dem Gesagten folgt: 1. Durch Behandeln mit Alkohol erhält man aus der Huminsäure zwei Körper mit verschiedener chemischer Zusammensetzung. 2. Der in Alkohol lösliche Teil ist weniger glänzend, ist getrocknet weniger hart und ein wenig hygroskopisch. 3. Es scheint, daſs der Unterschied zwischen der Ulminsäure und der Huminsäure MULDER's sowie der Unterschied der Humuskörper, welche DETMER aus Torf von verschiedener Tiefe darstellte, diesen vom Vf. erhaltenen Verbindungen zuzuschreiben sei.

Vf. versuchte auch den Stickstoffgehalt zu bestimmen und zugleich dessen Verbindungsform. Eine groſse Anzahl nach WILL und VARRENTRAPP'scher Methode angestellter Versuche ergab sowohl für den in Alkohol unlöslichen als löslichen Teil Resultate, welche zwischen 2,20 und 2,08 p. c. N schwanken; ob es sich aber um eine mit dem Humuskörper gemengte Stickstoffverbindung oder um eine einzige wirkliche Stickstoffverbindung handelt, konnte Vf. nicht entscheiden.

Ferner stellte er Versuche an über die Einwirkung des Chlors auf die von ihm isolierten Körper. In verschiedenen WOULFF'schen Flaschen hatte er Huminsäure in Wasser suspendiert, ebenso den ulminhaltigen Torfrückstand, um ihn dann mit Alkalilösungen zu behandeln. Er lieſs das Chlor während acht aufeinander folgender Tage sechs Stunden lang einwirken. Die Humuskörper hatten unterdessen eine mehr oder weniger gelbe Farbe angenommen; er filtrierte und wusch, bis keine Salzsäure im Filtrate war, wodurch ein groſser Teil des Humuskörpers im Waschwasser sich löste. Er trocknete bei 100°, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand. Seine Resultate sind von denen MULDER's ganz verschieden. Hiernach ist der Chlorgehalt der in Wasser unlöslichen Huminsäure im Mittel 32,4 p. c., der in Alkohol unlöslichen 31,18 p. c. Chlor. Es scheint also der Chlorgehalt mit dem Kohlenstoffgehalt zu steigen. (L. V. St. **32**. 9—14. Anf. Juli, Pisa).

C. J. Bender, *Über das wirksame Prinzip der Herbstzeitlose, dessen geeignetste Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen.* Im vorigen Jahre brachte A. HOUDÈS einen Artikel über das krystallisierte Colchicin (**84**. 564). Schon damals erlaubte sich der Vf., die Existenz dieses krystallisierten Colchicins anzuzweifeln, wagte es jedoch nicht, seine Ansicht öffentlich auszusprechen, bevor er eingehend über diesen Gegenstand gearbeitet hatte. Die intensive Beschäftigung mit dem genannten Körper, dessen genauere Kenntnis wir den unter DRAGENDORFF's Leitung ausgeführten Arbeiten von HERTELL verdanken, lieſs, wie im voraus nicht anders erwartet werden konnte und durfte, keine Unterschiede auffinden.

Seine Arbeiten sind nun beendigt, und er giebt darüber die nachstehenden Mitteilungen:

48½ kg Samen der Herbstzeitlose wurden zuerst mit 600 l, dann nochmals mit 300 l 95 prozent. Alkohol heiſs extrahiert. Von diesen Auszügen entfernte man nach dem Absetzenlassen und Kolieren der diesbezüglichen Flüssigkeiten den Alkohol durch Destillation bei gelinder Wärme. Der Destillationsrückstand wurde hierauf mit Wasser bis zum Volum von 30 l gebracht und diese Flüssigkeit durch hinreichend oft wiederholtes Schütteln mit Petroleumäther entfettet. Nach der Trennung der wässerigen Extraktlösung von der aufschwimmenden Fettätherlösung wurde durch gelindes Anwärmen ein Ätherrest beseitigt und nach dem Erkalten filtriert. Das gelbbräunliche Filtrat wurde hierauf mit 25 kg weingeistfreiem Chloroform geschüttelt (zwei Stunden lang) und längere Zeit zum Absetzen sich selbst überlassen.

Nachdem eine scharfe Trennung der Flüssigkeiten erfolgt war, wurde die chloroformige Colchicinlösung abgesogen und nach der Behandlung mit Dicarbonat durch Destillation bei gelinder Wärme das Chloroform möglichst entfernt. Der Rückstand betrug nach dem Austrocknen bis zum konstanten Gewichte 618 g:

1.	Wägung der Schale mit Inhalt		674 g
2.	„	„	642 „
3.	„	„	625 „
4.	„	„	618 „
5.	„	„	618 „.

Nach Abzug des Gewichtes der Schale von 342 g berechnet sich daraus die Menge des Rohcolchicins aus 48½ kg der lufttrocknen Samen auf 276 g, entsprechend 0,569 p. c. Nach Zugabe von Sodalösung zu der mit Chloroform behandelten Extraktlösung und wiederholte Schüttelung etc. konnten noch 20 g dunkel gefärbtes, ekelhaft hyoscyaminartig

riechendes Alkaloid isoliert werden, dessen Bearbeitung keine Aufmerksamkeit geschenkt wurde.

Das vorher erwähnte Rohcolchicin wurde nun in 25 cg Alkohol unter Anwärmen aufgelöst und diese Lösung nach dem Erkalten und Ersatz des verdunsteten Alkohols mit je 250 g Chloroform und Benzol gemischt, mehrere Tage an einem lauwarmen Orte in einem Becherglase der langsamen Verdunstung überlassen, während und nach welcher Zeit keine Spur von Krystallbildung zu bemerken war.

Es wurde so durch allmähliches Verdampfenlassen das Lösungsmittel bis auf 250 g entfernt, ohne dafs Krystallbildung wahrgenommen werden konnte. Die Versuche mit der ganzen Menge unter Anwendung der verschiedenartigsten Lösungsmittel hinterliefsen ebenso wie die Vorproben auf dem Uhrglase das Alkaloid als firnisartige, amorphe Masse. Nachdem diese wieder völlig ausgetrocknet worden war, wurde sie in $2^1/_2$ l Wasser unter Erwärmen aufgelöst und nach dem Erkalten mit 50 g Weinsäure versetzt. Nach darauf folgender Filtration behufs Beseitigung des ungelösten Harzes und Hinzugabe einer hinreichenden Chloroformmenge entzog Vf. der gelbbräunlich gefärbten wässerigen Lösung das Colchicin durch starkes Schütteln, und gewann es nach der Trennung seiner chloroformigen Lösung von der aufschwimmenden gefärbten sauren Flüssigkeit durch Behandlung der ersteren mit Dicarbonat, Filtration, Abdestillieren des Chloroforms und längeres Austrocknen unter wiederholt vorgenommenem Zerreiben der jeweilig chloroformärmer gewordenen Massen zuletzt in Form eines nur schwach gelb gefärbten amorphen Pulvers in einer Menge von 240 g = 0,4948 p. c. Ein völlig farbloses Präparat herzustellen, gelang nicht, deshalb, weil das in Spuren anhaftende Colchicoresin, welches ein ungeheures Färbungsvermögen besitzt, in Wasser nicht absolut unlöslich ist und auf keine Weise vom Colchicin ganz vollständig getrennt werden kann. Jedenfalls dürfte die Herstellung eines farblosen Präparates aus frischen Zwiebeln gelingen.

Die von EBERBACH, SCHORNBROD und GEIGER gewonnenen krystallinischen Produkte sind als Colchicin zu betrachten.

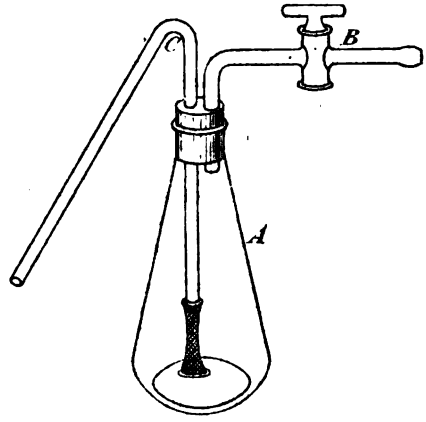
Colchicin wird bei vorsichtiger Bereitung stets als amorphes Pulver erhalten. Es schmilzt bei 145° C. und ist ein sehr indifferenter Körper, welcher mit Säuren keine Verbindungen einzugehen vermag, seine Verbindung mit Gerbsäure ist auch keine konstante. Statt der Farbenreaktion mit Salpetersäure ist die mit salpetersaurem Kali und Schwefelsäure von DRAGENDORFF geeigneter, weil sie schärfer und anhaltender ist; wenn die violette Färbung schon verschwunden ist, tritt eine sehr schöne ziegelrote Färbung, die lange anhält, ein, wenn man, ebenfalls nach dem genannten Autor, Ätzkali oder Ätznatronlauge zugiebt. Gerbsäure erzeugt Niederschlag bei Colchicin, nicht bei Colchiceïn, in der neutralen wässerigen Lösung bringt Goldchlorid einen schwachen, anfangs gelben, dann dunkler werdenden Niederschlag hervor. Auf Zugabe von Platinchlorid tritt Färbung und Ausscheidung erst nach längerer Zeit ein. Quecksilberchlorid läfst intakt; in wenig Weingeist gelöst, reduziert das Colchicin die Silberlösung im Verlaufe einer halben Stunde, rascher beim Erwärmen nach HAGER. Phosphormolybdänsäure bringt in Colchicinlösung sofort Fällung hervor. Sehr empfindlich und charakteristisch ist die Reaktion mit Eisenchlorid, indem dadurch Grünfärbung entsteht. In saurer Lösung giebt Niederschlag Pikrinsäure, Kaliumkadmiumjodid, Kaliumquecksilberjodid und Brombromkalium. Colchicin ist ohne Einwirkung auf polarisiertes Licht. Als Formel für das vom Vf. gewonnene Colchicin, dessen völlige Übereinstimmung mit dem von HERTELL unter DRAGENDORFF's Leitung hergestellten letzterer konstatiert hat, darf die nachstehende bezeichnet werden: $C_{17}H_{23}NO_6$. (Pharm. Centralh. **26**. 291—93.)

7. Analytische Chemie.

Henry M. Rau, *Über die Methoden der Indigoprüfung.* Die Oxydationsmethode der Indigoanalyse beruht darauf, dafs man die Indigschwefelsäure in wässeriger Lösung durch verschiedene Agenzien oxydiert und dadurch den blauen Farbstoff zerstört. Hierzu dienen Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat, Chlorkalk oder Salpetersäure. Die Indigoprobe wird in starker Schwefelsäure gelöst und die Lösung durch Zusatz von Wasser auf ein bestimmtes Volum gebracht. Hierauf entfärbt man dieselbe durch eine titrierte Lösung des Oxydationsmittels, welche auf reines Indigotin oder einen Indigo von bekanntem Werte gestellt ist. Sobald die blaue Farbe verschwunden und durch eine gelbliche ersetzt ist, ist die Oxydation vollendet, und das Volum der Titrierflüssigkeit dient als Mafs für jene. Enthält die Indigoprobe den reinen Farbstoff, das Indigotin, nur in Mischung mit unorganischen Substanzen, so ist diese Bestimmungsmethode sowohl praktisch, als auch zuverlässig. Sind jedoch andere Substanzen vorhanden, welche ebenfalls auf das Oxydationsmittel einwirken, so giebt die Methode ein zu hohes Resultat, welches je nach

der Natur der beigemengten Substanzen sehr verschieden ausfallen kann. So gab z. B. ein guter Bengalindigo, welcher thatsächlich nur 52,5 p. c. Indigo enthielt, beim Titrieren mit Kaliumpermanganat 72,5 p. c., unter Anwendung von Kaliumdichromat fast dasselbe Resultat.

Der Vf. hat neuerlich zur Untersuchung des Indigo eine Modifikation der FRITZSCHE'schen Reduktionsmethode angewendet, welche hinreichend rasch ist, um in 24 Stunden drei Bestimmungen ausführen zu können. Er verfährt dabei folgendermafsen. $1^1/_2$—2 g der Probe werden fein gepulvert und in einem ERLENMEYER'schen Kolben von 250 ccm Inhalt *A* gewogen. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen, durch welchen eine mit einem Hahne versehene, umgebogene Glasröhre *B* bis nahe unter den Stöpsel und eine andere *C* bis fast auf den Boden reicht und dort in einen kleinen Trichter endigt. Letztere ist aufsen schräg nach unten gebogen. In den Trichter bringt man ein Flöckchen Glaswolle. Nachdem der Apparat genau tariert ist, bringt man 3—4 g reinen Traubenzucker, 15—20 ccm einer 40prozentigen Natronlösung, 60 ccm Wasser und eine hinreichende Menge (120 ccm) 90prozentigen Alkohol hinein, so dafs das Ganze ein Volum von etwa 220 bis 225 ccm einnimmt. Hierauf wird der Apparat zum zweiten Male gewogen, so dafs man nach Abzug des Gewichtes des Kolbens das Gesamtgewicht aller Reagenzien erhält. Man schliefst dann das Rohr *C* durch Anschieben eines mit Quetschhahn verschlossenen Kautschukschlauches und erwärmt die Flasche im Wasserbade 25—30 Minuten. In kurzen Zeitintervallen öffnet man den Quetschhahn momentan, um den sich entwickelnden Alkoholdämpfen den Abzug zu gestatten. Der Indigo löst sich, und die Flüssigkeit nimmt eine dunkelgelbe Färbung an, während sich die unlöslichen Substanzen am Boden absetzen. Sobald die Lösung vollendet ist, läfst man die Flasche etwa eine Stunde lang stehen und verbindet die Röhre *B* mit einem Kohlensäureentwicklungsapparate, um die klare Flüssigkeit durch das Heberrohr *C* in ein Becherglas hinauszudrücken, während die Unreinigkeiten durch die Glaswolle zurückgehalten werden. Durch eine abermalige Wägung des Apparates erhält man das Gewicht der Lösung. Durch letztere leitet man 15 Minuten lang einen Kohlensäurestrom hindurch, wodurch das Indigotin und das Indirubin als Krystallflocken abgeschieden werden. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag, welcher eine schön kupferrote Farbe besitzt, wird auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, rasch mit siedendem Wasser, dann mit heifser Salzsäure und zuletzt wieder mit Wasser ausgewaschen und samt dem Filter bei 110° getrocknet und gewogen. Auf diese Weise erhält man nach Abzug des Filtergewichtes die Menge des Indigotins und Indirubins, welche in der abgelesenen Menge Flüssigkeit enthalten waren, woraus sich leicht der Gehalt der ganzen Probe berechnen läfst.



Die Vorzüge dieser Methode bestehen darin, dafs die unlöslichen Verunreinigungen des Indigo sich leicht absetzen, wodurch eine Filtration vermieden wird, und dafs man das Indigotin und Indirubin als einen krystallinischen, leicht auszuwaschenden Niederschlag erhält.

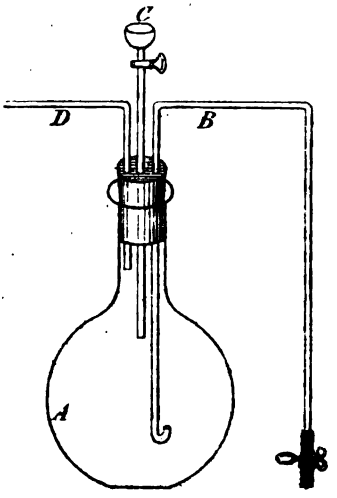
SCHUNCK (Lit. Phil. Soc. Manch. **14.**) hat mitgeteilt, dafs, wenn er bei Anwendung der FRITZSCHE'schen Methode kleine Mengen Indigo im Verhältnis zu der Menge des Alkohols der Kalilauge und des Traubenzuckers anwendete, das Indigotin nicht vollständig gefällt wurde. Der Vf. dagegen hat stets, wenn er in der oben beschriebenen Weise verfuhr, Resultate von überraschender Übereinstimmung erhalten. So ergab z. B. eine Probe von künstlichem Indigotin aus Propiolsäure dargestellt 99,96 p. c., zwei Analysen von reinem trocknem Indigotin aus Indigo 99,63 p. c. und 99,74 p. c. und endlich drei Proben eines guten Bengalindigo 60,35 p. c., 60,78 p. c. und 60,72 p. c. (Journ. Amer. Chem. Soc. **7.** 16—19.)

Christopher Ramson, *Bemerkungen zu dem vorstehenden Artikel: „Über die Methoden der Indigoprüfung.* Der Wert eines Indigo wird durch seinen Gehalt an Indigotin und Indirubin (Indigrot) bestimmt. Es liegen Gründe vor, anzunehmen, dafs das Indi-

rubin ein gröfseres Färbevermögen besitzt, als das Indigotin, und der Vf. ist gegenwärtig damit beschäftigt, den relativen Wert dieser beiden Farbstoffe zu bestimmen.

Da das Indirubin in Alkohol löslich ist, so ist anzunehmen, dafs nach der von RAU modifizierten FRITZCHE'schen Methode nur reines Indigotin erhalten wird. Um sich hiervon zu überzeugen, führte der Vf. Bestimmungen genau nach RAU's Angaben aus. Als er dann den Niederschlag nach dem Trocknen mit heifsem Alkohol behandelte, erhielt er stets eine Flüssigkeit von rein blauer Farbe. Beim Abkühlen schied sich das gelöste Indigotin in blauen Flocken vollständig ab, während der Alkohol vollkommen farblos zurückblieb. Letzterer wurde zur Trockne verdampft und hinterliefs keinen wägbaren Rückstand. Ebensowenig gelang es, mit Äther einen roten Farbstoff aus den krystallinischen Niederschlägen zu extrahieren, welche aus verschiedenen Indigoproben erhalten worden waren. Hieraus folgt, dafs der nach RAU's Methode erhaltene Niederschlag nur aus reinem Indigotin besteht.

Andererseits hat der Vf. diese Methode mit einer von ihm selbst beschriebenen verglichen, nach welcher man sowohl das Indigotin, als auch das Indirubin bestimmen kann, und gefunden, dafs die nach RAU's Methode erhaltenen Zahlen mit den von ihm für das Indigotin erhaltenen übereinstimmen. Da nun die Bestimmung des letzteren für sich allein nicht ausreicht, um den Wert einer Indigoprobe festzustellen, so ergiebt sich die Notwendigkeit, bei einem genauen Verfahren zugleich auch auf das Indigrot oder Indirubin Rücksicht zu nehmen.



Der Vf. verfährt folgendermafsen:

1 g fein gepulvertes Indigo wird mit Wasser zu einem dünnen Breie angerieben und mit 500 bis 600 ccm Kalkwasser in einen Kolben *A* gebracht. Dieser ist mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen, durch welchen ein unten mit einem Quetschhahne verschlossenes Heberrohr *B*, ein Hahntrichter *C* und ein kurzes, rechtwinkelig gebogenes Glasrohr *D* gehen, durch welches man einen Strom von Wasserstoff oder Leuchtgas leiten kann. Der Kolben wird mit dem Gaszuleitungsapparate verbunden und der Inhalt auf 80° erhitzt. Hierauf führt man 200—250 ccm einer Lösung von Natriumhyposulfit (Hydrosulfit) durch den Trichter ein und erhält die Lösung, welche in wenigen Minuten hellgelb wird, eine halbe Stunde lang nahe beim Sieden. Nachdem sich die Verunreinigungen des Indigo abgesetzt haben, läfst man 500 ccm der Lösung durchs Heberrohr in eine konische Flasche laufen und saugt mittels eines Aspirators 20 Minuten lang einen Luftstrom hindurch. Das überschüssige Hydrosulfit wird hierdurch zu Sulfit oxydiert und das Indigweifs zu Indigotin. Man setzt hierauf Salzsäure [1] zu, um das gebildete Natriumcarbonat zu lösen, sammelt den Niederschlag auf einem zuvor getrockneten und gewogenen Filter, wäscht ihn mit heifsem Wasser, trocknet bei 105° und wägt.

Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag besteht aus Indigotin und Indirubin. Um jeden dieser Bestandteile einzeln zu bestimmen, bringt man das Filter mit dem Niederschlage in einen Extraktionsapparat und löst das Indirubin durch heifsen Alkohol. Die alkoholische Lösung läfst man abkühlen, damit sich das Indigotin ausscheidet, trennt letzteres durch Filtrieren, dampft das Filtrat im Wasserbade ab, trocknet bei 105° und wägt den Rückstand. Die Differenz zwischen der ersten und zweiten Wägung ergiebt den Gehalt an Indigotin.

Der Vf. giebt folgendes Beispiel einer solchen Analyse an. 1 g Indigo wurde durch Kalkwasser und Natriumhyposulfit reduziert. Die Flüssigkeit betrug 935 ccm; 500 ccm davon wurden in der oben beschriebenen Weise behandelt. Das Gewicht des Niederschlages betrug 0,243.

---

[1] Setzt man Salzsäure zu einer Lösung von Natriumhyposulfit, so wird bekanntlich ein reichlicher Niederschlag von Schwefel erhalten; ist aber die Flüssigkeit zuvor durch einen Luftstrom oxydiert worden, so bleibt sie nach Zusatz der Säure vollkommen klar.

$$\frac{0{,}243 \times 935 \times 100}{500} = 45{,}44 \text{ p. c. Indigotin und Indirubin.}$$

Das Filter mit dem Niederschlage wurde in den Extraktionsapparat gebracht und das Indigotin durch heifsen Alkohol gelöst. Die Lösung filtrierte man von den abgeschiedenen Krystallflocken des Indigotins, verdampfte sie zur Trockne und erhielt, bei 100° getrocknet, ein Gewicht von 0,0135.

Hieraus berechnet sich:

$$\frac{0{,}0135 \times 935 \times 100}{500} = 2{,}52 \text{ p. c. Indirubin}$$

Indigotin (durch Differenz) = 42,92 p. c.

Das zu diesem Versuche nötige Natriumhyposulfit läfst sich leicht in der folgenden Weise darstellen.

Eine Flasche von ungefähr 200 ccm Inhalt wird mit Zinkspänen lose gefüllt und diese mit einer Lösung von Natriumdisulfit (spez. Gewicht 1,30) überschichtet. Die Flasche wird verkorkt und ungefähr einen halben Tag lang stehen gelassen, wonach die Lösung den Geruch nach schwefliger Säure verloren hat. Man dekantiert und mischt die Flüssigkeit in einem Kolben mit 3 l Wasser, in welchem 80 g frisch gelöschter Kalk suspendiert sind. Die Flasche wird mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen, durch welchen zwei Röhren gehen; die eine bildet den Heber und die andere, welche dicht unter dem Korke endigt, ist mit einem, mit Leuchtgas gefüllten Gasometer verbunden. Die unlöslichen Substanzen setzen sich bald ab und die klare Flüssigkeit kann nach Bedarf aus dem Heber abgelassen werden. Eine in solcher Weise dargestellte Lösung hatte drei Monate nach ihrer Bereitung von ihrem reduzierenden Vermögen fast noch gar nichts verloren.

Was die Oxydationsmethoden zur Bestimmung des Indigotins betrifft, so stimmt der Vf. darin mit RAU überein, dafs die dadurch erhaltenen Resultate zu hoch sind, doch haben dieselben bei seinen Versuchen den Gehalt an reinem Indigotin selten um mehr als 10 p. c., und den an Indigotin und Indirubin um mehr als 5 p. c. überschritten. Die weit gröfseren Abweichungen, welche RAU erhielt, können nach seiner Ansicht nur daher rühren, dafs die unfiltrierten Lösungen mit Kaliumpermanganat titriert wurden. Die Ungenauigkeit der Permanganatmethode, sowie überhaupt der Oxydationsmethoden, wird hauptsächlich durch die Gegenwart von Substanzen veranlafst, welche in Salzsäure löslich sind, und besonders auch durch die Gegenwart von Ferrosalzen. Indigbraun, welches in kaustischen Alkalien löslich ist, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tief dunkelbrauner Farbe, wird aber durch Zusatz von Wasser fast gänzlich daraus gefällt; dieser Bestandteil des Indigo kann also keinen wesentlichen Einfluſs auf die Permanganatmethode ausüben. Indirubin wirkt auf Kaliumpermanganat in ähnlicher Weise ein, wie Indigotin, welcher Umstand für die Permanganatmethode günstig ist, da das Indirubin ein wichtiger Bestandteil des Indigotins als Farbstoff ist, und folglich ebenso gut als das Indigotin bestimmt werden mufs.

Der Vf. hat die Permanganatmethode so modifiziert, dafs der durch die Gegenwart nicht färbender Substanzen veranlafste Irrtum eliminiert wird. Ungefähr 1 g (0,5—1,25) fein gepulverter Indigo wird in einem kleinem Mörser mit seinem gleichen Gewichte Glaspulver gemischt und die Mischung vorsichtig unter fortwährendem Umrühren in 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,845), welche in einem Porzellantiegel enthalten ist, eingetragen. Der Mörser wird mit etwas Glaspulver ausgespült, letzteres in den Tiegel gebracht und dieser etwa eine Stunde lang auf 90—95° erhitzt. Die hierdurch gebildete Indigschwefelsäure wird mit Wasser verdünnt und auf 1 l gebracht. Auf diese Weise löst sich, wie verschiedene Versuche gezeigt haben, das Indigotin vollständig auf, während die filtrierte Lösung freier von fremden Körpern ist, als bei Anwendung anderer Methoden.

Die Lösung wird filtriert und 50 ccm des Filtrates in einer kleinen Flasche mit 50 ccm Wasser und 32 g Kochsalz gemischt. Diese mit Kochsalz gesättigte Lösung bleibt zwei Stunden lang stehen, wird dann filtriert, der Niederschlag mit einer 50 prozentigen Kochsalzlösung ausgewaschen, wieder in heifsem Wasser gelöst, die Lösung nach dem Abkühlen mit 1 ccm Schwefelsäure gemischt und auf 300 ccm verdünnt. Hierzu setzt man eine verdünnte Permanganatlösung (0,5 g in 1 l) allmählich hinzu, bis die zuerst grün werdende Flüssigkeit ihre Farbe in hellgelb ändert. Das Ende der Reaktion ist scharf und deutlich wahrnehmbar.

Wenn es nötig erscheint, wegen der geringen Löslichkeit des indigschwefelsauren

Natriums in Kochsalzlösung eine Korrektion anzubringen, so beträgt diese, wie der Vf. durch seine Versuche gefunden hat, 0,0008.

Zur Vergleichung stellt der Vf. die Resultate zusammen, welche er unter Anwendung der direkten und modifizierten Permanganatmethode und der Reduktionsmethode mittels Hyposulfit und Kalk erhalten hat:

Indigosorte	Permanganatmethode		Reduktionsmethode	
	direkt	modifiziert	Indigotin	Indirubin
I. Java . . .	76,18	73,55	68,97	4,23
II. Bengal . . .	66,71	63,50	59,12	3,50
III. Bengal . . .	62,66	57,50	56,20	2,80
IV. Oude . . .	50,04	44,90	43,42	2,65
V. Kurpah . . .	47,15	43,10	42,68	2,45
VI. Madras . . .	39,50	37,40	35,21	3,75.

(Chem. N. 51. 255—56. 29. Mai.)

Kleine Mitteilungen.

Über Bronzen und Weifsmetall. Nach A. HUPERTZ versteht man unter Bronzen Legierungen von Kupfer und Zinn mit oder ohne Zusatz von anderen Metallen bei bedeutendem Vorwalten des Kupfers dem Zinn gegenüber, während bei Weifsmetallen (Britannia-, Antifriktionsmetall etc.) das Zinn den Hauptbestandteil ausmacht. Eine genaue Kenntnis der Zusammensetzung der einzelnen Metalle ist ein wesentliches Erfordernis für die Darstellung einer Bronze mit bestimmten Eigenschaften. Die meist verbreitete Ansicht, dafs alte Bronzen durch einfaches Umschmelzen wieder eine gute Komposition liefern, ist nicht stichhaltig, indem Zusätze von geringen Mengen Metallen bei Erzeugung der ersten Bronze die physikalischen Eigenschaften sehr beeinträchtigen. Die Schmelzpunkte der einzelnen Legierungen sind durch Versuche festzustellen; eine Legierung von 95 Cu und 5 Sn schmilzt bei 1360° C., eine solche von 80 : 20 bei 1020°. Die Wärmeleitungsfähigkeit der Bronzen, besonders wichtig bei Metallteilen, welche Reibung und Erhitzung ausgesetzt sind (Lagerschalen etc.), ist gröfser, als die des Eisens und Stahls, dagegen geringer, als die des Kupfers, und sie nimmt proportional mit steigendem Zinngehalte und Oxyden in der Bronze ab.

Die aus neuen Metallen hergestellten Legierungen haben die gröfste Wärmeleitungsfähigkeit, ganz besonders Phosphorbronzen mit niedrigem Zinngehalte. Der Wärmeleitungsfähigkeit ist die Leitung der Bronzen für Elektrizität nahezu proportional. Die in der Technik verwendeten Legierungen mit 5—20 p. c. Sn haben sämtlich die Eigenschaft, beim langsamen Abkühlen nach dem Schmelzen auszusaigern (nur Legierungen mit unter 5 p. c. und über 20 p. c. Sn bleiben homogen) und sind dann an den Stellen zum Brechen geneigt, wo sich die zinnreichste Legierung abgelagert hat. Zur Verhütung des Saigerns ist eine Hauptbedingung rasche Abkühlung nach dem Gusse.

Umgeschmolzene Bronzen saigern weniger aus, indem sie die darin enthaltenen Oxyde bei verhältnismäfsig niedrigem Temperaturgrade dickflüssig machen, während die weniger oxydhaltigen Bronzen auch noch wenige Grade über dem Schmelzpunkte dünnflüssig sind. Ein Oxydgehalt der Bronzen (Kupferoxydul und Zinnoxyd) bewirkt aber Übelstände, die Legierung ist geschmolzen mehr breiig, zeigt eine matte, nicht glänzende Oberfläche und geringe Festigkeit und Zähigkeit oft bei mit bloſsem Auge kaum sichtbaren Hohlräumen. Zur Entfernung der Oxyde setzt man vorteilhaft desoxydierende Substanzen hinzu, meist Phosphor in Substanz oder als Phosphorkupfer oder als Phosphorzinn hinzu, seltner Silicium und Mangan, und erzielt dadurch weit gröfsere Zähigkeit und Widerstandsfähigkeit. Der Phosphor hat auch noch die Wirkung, dafs er das schwer krystallisierbare Zinn in einen krystallisierbaren Zustand überführt, wodurch die Komposition homogener, fester und zäher wird. Ein in gewissen Grenzen erhöhter Phosphorzusatz bedingt eine gröfsere Härte der Phosphorbronzen ohne Abnahme der Festigkeit und Zähigkeit, während ein erhöhter Zinnzusatz bei gewöhnlichen Bronzen zwar die Härte steigert, aber auch die Saigerung begünstigt und die Festigkeit vermindert.

Je nach der Verwendung der Legierungen müssen Bronzen verschiedene Eigenschaften haben, welche man wohl durch Hinzufügen eines dritten oder vierten Metalles hervorbringt. Oft genügen schon ganz geringe Mengen davon zur Veränderung der physikalischen Eigenschaften; so vermindern z. B. schon ganz geringe Mengen von Sb, Bi, As und S die Zähigkeit, weshalb es in erster Linie erforderlich ist, die Zusammensetzung der Metalle genau zu kennen. Schon ein

Zehntelprozent As macht eine Bronzelegierung außerordentlich spröde und weniger fest. Wo diese Eigenschaften nicht verlangt werden, setzt man wohl absichtlich etwas Arsen hinzu, wenn es auf scharfe Ausfüllung der Gußformen durch die dünnflüssiger gewordene Legierung ankommt.

Für Maschinenteile, welche gleitender Reibung ausgesetzt sind (Lagerschalen, Kolbenringe etc.), ist ein Material zu verwenden, welches bei ausreichender Festigkeit und geringer Abnutzbarkeit einen möglichst kleinen Reibungskoeffizienten hat, und wählt man hierfür Bronze, Phosphor- oder Manganbronze.

Die *Weißmetalle*, weit verschiedenartiger zusammengesetzt, als die Bronzen, enthalten neben Zinn und Zink noch Kupfer und Antimon, seltener Eisen und Wismut, durch welche Zusatzmetalle der Schmelzpunkt des Zinns, sowie dessen Härte und Widerstandsfähigkeit erhöht, die Dehnbarkeit aber vermindert wird. Kupferzusatz macht das Zinn härter. Derartige, fast ausschließlich für Lagerschalen benutzte Weißmetalle, billiger und leichtschmelziger, als gewöhnliche Bronzen, haben wegen letzterer Eigenschaft den Vorteil, daß ein ausgelaufenes Lager leicht durch Umschmelzung oder Einguß wieder ersetzt werden kann. Namentlich für Lager, in denen die Welle einen sehr unruhigen Gang hat, sind Weißmetalle fast unentbehrlich, indem der weichere Weißguß dem Rotgusse gegenüber nachgiebiger ist. Es wird dabei allerdings die Abnutzung des ersteren größer, als die des letzteren, aber dafür lassen sich Weißgußgegenstände leichter herstellen.

Wo einem Gußstücke durch Schmieden seine Gestalt gegeben werden muß, empfehlen sich gewisse *Kupfer-Zink-Eisenlegierungen (Sterro-, Muntz-, Deltametall)*, welche sowohl in der Kälte, wie in Rotglut dehnbar sind. Für Lagerschalen haben sich solche Kompositionen, wenn große Härte und hoher Druck verlangt wird, bisher nicht bewährt.

Die *Kunstbronzen* sind Mitteldinge zwischen eigentlicher Bronze und Messing, sie müssen beim Schmelzen dünnflüssig sein, die Formen scharf ausfüllen, sich mit der Feile gut bearbeiten lassen und an der Luft Patina annehmen. (Ztschrft. des Vereins der Ingenieure 1885. 329; B.- und H.-Ztg. **44.** 242.)

Der Autoakkumulator, von JABLOCHKOFF. J. hat ein Element konstruiert, welches auf folgendem Prinzip beruht: Wird ein leicht oxydierbares Metall, sei es Eisen oder Zink, und eine poröse Platte, Blei oder Kohle, in angesäuertes Wasser gethan, und verbindet man die beiden Pole durch einen sehr schwachen Widerstand, so polarisiert sich das Element sehr rasch; an der positiven Platte setzt sich in großer Menge Wasserstoff an, welcher sozusagen als positive Elektrode zu einem neuen Elemente dienen kann. Der Autoakkumulator besteht aus einer länglichen Kohlenkuvette, welche mit Eisen- oder Zinkspänen gefüllt ist. Das Ganze ist dann mit einer durch Chlorkalium oder Seesalz getränkten Packleinwand bedeckt. Auf dieser Kombination lagert eine poröse Kohle, welche den Zutritt der Luft leicht gestattet. Die Zink- oder Eisenspäne geben mit der darunter befindlichen Kuvette ein gut arbeitendes primäres Element ab, wobei sich der Wasserstoff an der Kohle ablagert. Verbindet man die Kuvette mit der porösen Kohle, die in Form einer Röhre angewendet wird, so erhält man einen sekundären Strom von bedeutender Intensität, der sich durch die Thätigkeit des primären Elementes stets aufs neue erzeugt. Die Kuvette repräsentiert, wie wir sagten, zugleich den positiven Pol der primären Batterie, und den negativen des Akkumulators, dessen positiver Pol die Kohlenröhre ist. Die elektromotorische Kraft des Elementes ist, wenn Zink angewendet wird, 1,6 Volt, wird Eisen angewendet, so ist die elektromotorische Kraft 1,1 Volt. Sechzig dieser Elemente gehen in ein Gehäuse von 30 cm Höhe, 60 cm Länge und 10 cm Breite. Dieselben speisen eine sechzehnkerzige Edisonlampe bequem. J. will bei Anwendung von Zink 736 Watts pro Stunde um den Preis von 25—30 Cts. durch dieses Element erzeugen. (Ztschr. f. Elektrotechnik **3**. 352.)

Elektrolytische Goldextraktion nach Henry R. Cassel, mitgeteilt von C. ERNST. Fachschriften des Inlandes und Auslandes haben in neuester Zeit den Siebenbürger Golddistrikt wiederholt zum Gegenstande eingehender Erörterungen gewählt[1]. In denselben findet sich zumeist die Meinung vertreten, daß der dortige Goldbergbau nicht überall rationell genug betrieben werde, und die auf die Gewinnung des Goldes aus den Erzen abzielenden Einrichtungen und Methoden keineswegs die zweckentsprechendsten seien. Infolge dessen wurde Siebenbürgen in den letzten Jahren im Auftrage fremder Bergbauunternehmungen von Fachleuten häufig besucht, und sind auch, auf grund der erstatteten Berichte, mehrere Versuche gemacht worden, neue Methoden zur Goldgewinnung daselbst einzuführen. Vor wenigen Wochen ist HENRY R. CASSEL aus Newyork, jetzt in London, von einer solchen Bereisung des Siebenbürger Golddistriktes zu-

[1] Siehe u. a. Ztschr. f. Elektrotechnik: Die Zukunft des Edelmetallbergbaues in Siebenbürg. von J. HESKY, 1883. 476 u. 494. Einführung einer allgem. Erzamalgamation im Siebenbürger Golddistrikte von A. HAUCH, 1884. 399.

rückgekehrt, die er in der Absicht unternommen hatte, sich über die Anwendbarkeit der von ihm erfundenen elektrolytischen Goldextraktionsmethode auf die dortigen Golderze Aufklärung zu verschaffen. Wir geben nachstehend die Beschreibung dieser Methode nach dessen gütigen mündlichen Mitteilungen und einem von R. J. ATCHERLEY kürzlich in der Bull. Society of Great Britain gehaltenen Vortrage [1].

Aus der Einleitung der uns vorliegenden Broschüre mag, des Zusammenhanges wegen, nur die folgende Stelle reproduziert werden.

Das Gold, wie es auf Seifenwerken oder im anstehenden Gebirge gewonnen wird, zeigt stets gewisse Eigentümlichkeiten, welche von grofsem Einflusse auf die zu seiner Behandlung zu wählende Methode sind.

Erstens kommt es in gröfseren oder kleineren Körnern vor; zweitens in fein zerteiltem Zustande, oft so fein, dafs es auf dem Wasser, besonders wenn dieses in Bewegung ist, schwimmt; drittens ebenfalls in freien Körnern, die jedoch, jedes für sich, von einer fest haftenden Hülle derart eingeschlossen sind, dafs der metallische Kontakt bei der Behandlung mit Quecksilber nicht eintreten kann; viertens endlich in chemischer oder sehr inniger mechanischer Vereinigung mit vererzten Metallen, wie Schwefel, Antimon, Arsen und Blei.

In dem ersten Falle ist es nicht schwer, das Gold durch Waschen zu gewinnen.

Im zweiten Falle unterzieht man es der Amalgamation, wobei stets eine gewisse Menge verloren geht, die sich nach der Wirksamkeit der Anlage und dem Grade der Verteilung des Goldes richtet. Im dritten Falle kann erst amalgamiert werden, nachdem die schützende Hülle durch Zerkleinerung entfernt ist, aber selbst dann kann die aufserordentlich feine Zerteilung des Goldes bewirken, dafs es vom Wasser gröfstenteils fortgespült wird.

Der vierte Fall ist der verwickelste, weil die mitauftretenden Elemente sich der Amalgamation des Goldes widersetzen, indem sie sich selbst mit dem Quecksilber verbinden und dieses für die Einwirkung auf das Gold untauglich gestalten. Dieses Goldvorkommen bietet denn auch der Verarbeitung die gröfste Schwierigkeit. Sie wurde bisher in der Weise bewerkstelligt, dafs man nach möglichster Konzentration des Haltes die schädlichen Beimengungen durch Rösten zu entfernen suchte und das Gut dann der Amalgamation unterwarf oder das Gold durch Chlorgas (nach PLATTNER) extrahierte. (Schluſs folgt.)

[1] On some modern processes of Goldextraction. Gelesen am 31. Oktober 1884.

Inhalt: Anschütz, R., Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure 610. — Bender, C. J., Wirks. Prinzip der Herbstzeitlose, dessen geeignetste Darstellung, Eigensch. u. Reaktionen 617. — Carnelley und A. Thomson, Bromderivate des Diphenyls, Tolylphenyls und Ditolyls 612 — Ernst, C., Elektrolytische Goldextraktion nach HENRY R. CASSEL 623. — Henius, M., Ammoniakderivate des Benzils 618. — Hesse, O., Optonin 615. — Hupertz, A., Bronzen und Weifsmetall 622. — Jablochkoff, Autoakkumulator 623. — Le Bel, J. A., und M. Wassermann, Reduktion der sechsatomigen Alkohole 609. — Meldola, R., Konstitution der Haloidderivate des Naphtalins 614. — Ovens, M. E., und Franc. R. Japp, Kondensationsprodukte von Benzil mit Äthylalkohol 614. — Ramsen, Chr., Bemerk. zu dem Artikel von H. M. RAU über die Methoden der Indigoprüfung 619. — Rau, H. M., Methoden der Indigoprüfung 618. — Sostegni, L., Untersuch. über die aus Torf gewonnenen Humuskörper 618.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 1—7 ist erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 34. **Chemisches** 26. August 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1—2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Chastaing, *Einwirkung von Chlor und Jod auf Pilocarpin.* Nachdem der Vf. vor einiger Zeit (**84.** 61) die Einwirkung des Broms auf Pilocarpin studiert und gefunden hatte, dafs sich dabei das Bromhydrat des Dibrompilocarpinbromids, $C_{22}H_{14}Br_2N_2O_4.HBr.Br_2$, bildete, teilt er in dem Folgenden seine Versuche über die Einwirkung von Chlor und Jod mit.

Das Chlor wirkt in derselben Weise, wie das Brom. Wenn man in eine Chloroformlösung des Pilocarpins unter Abkühlung einen Chlorstrom einleitet und die Flüssigkeit vor der Einwirkung des Lichtes schützt, so erhält man beim Abdampfen bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Kalk eine Verbindung von der Formel $C_{22}H_{14}Cl_2N_2O_4.HCl.Cl_2$. Dieses Dichlorid des Dichlorpilocarpinchlorhydrates bildet einen weifsen, vollkommen durchsichtigen Firnis, welcher im Exsikkator allmählich trübe wird. Diese Trübung rührt von der Bildung blattförmiger Krystalle her, und nach 8—10 Wochen ist die ganze Masse in Krystalle umgewandelt. Die Analyse derselben ergab die Formel: $C_{22}H_{14}Cl_2N_2O_4.HCl$. Wird dieses Dichlorpilocarpinchlorhydrat mit Silberoxyd behandelt, so läfst sich durch Chloroform die gechlorte Base $C_{22}H_{14}Cl_2N_2O_4$ extrahieren. Dieselbe ist eine etwas dickere Flüssigkeit, als das Pilocarpin und besitzt eine schwach alkalische Reaktion. Wirkt das Chlor bei Gegenwart von Feuchtigkeit, so erhält man eine zweifach gechlorte, an Kohlenstoff ärmere Base, $C_{20}H_{14}Cl_2N_2O_4$. Durch die Einwirkung des Lichtes wird die Reaktion verwickelt und führt zur Bildung sekundärer Produkte.

Löst man Pilocarpin und Jod jedes für sich in Chloroform und setzt die Jodlösung zu der anderen, so beobachtet man, dafs die Färbung des Jods im Chloroform verschwindet. Durch Abdampfen des letzteren und längeres Verweilen des Rückstandes im Vakuum über Natronkalk wird ein Teil des überschüssigen Jods verflüchtigt. Man nimmt nun mit Silberoxyd bei Gegenwart von Chloroform auf, filtriert und verdampft, wodurch man eine fast feste Masse erhält, deren Analyse die Formel $C_{22}H_{15}JN_2O_4$ giebt. Es hat sich also unter diesen Bedingungen kein Dijodpilocarpin gebildet. Läfst man eine Lösung von Pilocarpin in Chloroform auf eine wässerige Lösung von Jodjodkalium einwirken und läfst das Gemenge mehrere Tage unter öfterem Umschütteln im zerstreuten Lichte stehen, so entsteht kein Jodsubstitutionsprodukt. (C. r. **100.** 1593—94. [29.*] Juni.)

C. Tanret, *Bildung von Alkaloiden durch Einwirkung von Ammoniak auf Glykose.* Nachdem der Vf. beobachtet hatte, dafs durch Berührung zahlreicher ätherischer Öle mit Ammoniak Alkaloide entstehen, war es von Interesse, zu versuchen, ob auch andere Körper mit alkoholischer Funktion, wie einige unter jenen Ölen, dieselbe Reaktion hervorbringen würden. In dieser Beziehung geben die Versuche mit Glykose beachtenswerte Resultate, und der Vf. hat deshalb, wenn auch von anderen Gesichtspunkten aus, das Studium dieser bereits von P. Thénard, Schützenberger und Dusart untersuchten Reaktion unternommen. Es ergab sich, dafs nicht nur das Ammoniak, sondern auch die zusammengesetzten Ammoniake, Äthylamin, Methylamin etc., wenn sie mit Glykose erhitzt werden, Alkaloide erzeugen. Auch Ammoniaksalze mit organischen Säuren wirken, wenn auch

in geringerem Grade, ähnlich, und vielleicht kann diese künstliche Erzeugung von Alkaloiden dazu beitragen, einiges Licht auf die bis jetzt noch so wenig bekannte Entstehung derselben innerhalb der Gewächse, sowie bei der Fäulnis zu werfen.

Es wurde in geschlossenen Röhren ein Gemenge von 60 Tln. Glykose und 100 Tln. reiner 25 prozentiger Ammoniakflüssigkeit 30—40 Stunden lang auf 100° erhitzt. Der schwärzliche Sirup enthält aufser dem bereits von THÉNARD beobachteten Ammoniumcarbonat den stickstoffhaltigen Körper, welcher seinem Verhalten zufolge mit einem Eiweifskörper verglichen werden kann. Aufserdem findet sich darin noch freies Ammoniak, Ameisensäure in einer Menge von 5—6 p. c. der angewendeten Glykose, und endlich etwa 1,5 p. c. Alkaloide. Um letztere zu gewinnen, schüttelt man den Sirup mit Chloroform und die Chloroformlösung mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) bis zur schwach sauren Reaktion der wässerigen Flüssigkeit. In dieser findet man dann die Sulfate von Ammoniak, und eine kleine Menge Alkaloide, welche man durch Natron abscheidet und mit Chloroform oder Äther aufnimmt. Das Chloroform behält trotz Schütteln mit überschüssiger Säure eine schwach alkalische Reaktion; man trocknet die Lösung und destilliert sie aus dem Wasserbade; der Rückstand besteht aus einem Gemenge von $^1/_3$ fester und $^2/_3$ flüssiger Alkaloide.

Um letztere abzuscheiden, kann man den Rückstand entweder mit Wasserdampf oder über freiem Feuer bis 175—180° destillieren. Nach mehreren fraktionierten Destillationen erhält man eine Flüssigkeit, welche nach gutem Trocknen bei 136—160° siedet. Sie besteht aus zwei neuen Alkaloiden, welche der Vf. ihrem Ursprunge zufolge *Glykosine* nennt. Der bei 136° siedende Anteil, das α-Glykosin, hat die Formel $C_{12}H_8N_2$; Dampfdichte gefunden 3,81; berechnet 3,89. Das bei 160° siedende Alkaloid, das β-Glykosin, hat die Formel $C_{14}H_{10}N_2$, Dampfdichte gefunden 3,87 bei 212°; berechnet 4,22.

Die Glykosine sind flüchtige, leicht flüssige, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten von starkem Geruche und ohne Einwirkung auf das polarisierte Licht: α-Glykosin, spez. Gewicht 1,038 bei 0°. Siedep. 136°; β-Glykosin, spez. Gewicht 1,012 bei 0°, Siedepunkt 160°.

Die chemischen Eigenschaften der Glykosine scheinen gleich zu sein. In saurer Lösung werden sie durch die Agenzien der Alkaloide, Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Tannin, Bromwasser etc. gefällt. Ihre Reaktion ist nur schwach alkalisch und sie werden wie andere schwache Alkaloide, z. B. Caffeïn etc. durch Chloroform aus ihren sauren Lösungen extrahiert. Metalloxyde werden durch sie nicht gefällt, doch scheinen sie das Kupferoxyd und die Eisenoxyde abzuscheiden, denn sie bläuen, wie das Äthylamin, Kupfersulfatlösungen, färben Ferrosulfat gelb und bräunen Eisenchlorid. Mit Sublimat geben sie einen in der Kälte wenig löslichen Niederschlag, welcher sich aus seiner siedenden Lösung in schönen Nadeln ausscheidet. Die Glykosine reduzieren das Ferricyankalium langsam. Mit Salzsäure geben sie krystallisierbare Chlorhydrate: $C_{12}H_8N_2HCl$ und $C_{14}H_{10}N_2HCl$. Diese entstehen, wenn man in die Alkaloide gasförmige trockne Salzsäure einleitet; sie sind äufserst hygroskopisch; mit Goldchlorid geben die Glykosine hellgelbe Niederschläge von der Formel $C_{12}H_8N_2AuCl_3$ und $C_{14}H_{10}N_2AuCl_3$. Auch Platinchlorid giebt in saurer Lösung in der Kälte Verbindungen, welche indessen noch nicht isoliert worden sind, in der Wärme erfolgt die Fällung rascher und es scheint sich ein Chloroplatinit zu bilden, wie bei den Pyridinbasen.

Die Glykosine verbinden sich mit Äthyljodid in der Wärme rasch. Es bildet sich eine schwarze, unkrystallisierbare Masse, welche, durch Kali zersetzt, ein stark basisches Alkaloid giebt; dieses ist aber so veränderlich, dafs es nicht näher untersucht werden konnte. In der Kälte scheiden sich langsam perlmutterglänzende Krystalle ab.

Beim Erhitzen auf 100° in geschlossenen Röhren mit Salzsäure oder Kalilauge scheiden die Glykosine kein Ammoniak ab. Mit Natriumhypobromit entwickeln sie Stickstoff. Sie sind also keine Amide, wie man nach ihrer schwach alkalischen Reaktion schliefsen könnte. Salpetrige Säure scheint auf die Glykosine nicht einzuwirken. Ebenso sind Chromsäure und Quecksilberoxyd ohne Wirkung. Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung entwickelt Kohlensäure und in der Flüssigkeit bleibt Ammoniumsulfat. Mit Salpetersäure ist die Reaktion aufserordentlich heftig. Es entwickeln sich grofse Mengen nitroser Dämpfe, Kohlensäure und Cyanwasserstoff. Im Rückstande bleibt Oxalsäure. Mit Natrium färben sich die Glykosine stark, aber ohne Gasentwicklung. Die Masse scheint sich zu verharzen. (C. r. **100**. 1540—43. [22.*] Juni.)

Ph. Lafon, *Einwirkung der Selenate und Selenite auf die Alkaloide. Neue Reaktion des Codeïns.* Die bemerkenswerten Färbungen, welche die Alkaloide mit gewissen Mineralsubstanzen, namentlich den Sulfomolybdaten und den Sulfovanadaten, geben, haben den Vf. veranlafst, die Einwirkung der Selenate und Selenite zu studieren. Hierbei hat er eine neue Reaktion des Codeïns entdeckt, welche vielleicht bei toxikologischen Untersuchungen von Nutzen sein kann.

Behandelt man eine Spur Codeïn mit Ammoniumselenit in schwefelsaurer Lösung (1 g Selenit mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure), so tritt eine prächtig grüne Färbung auf. Diese Reaktion ist sehr empfindlich, denn man kann die Färbung schon mit weniger als ein Zehntelmilligramm Codeïn beobachten. Die Reaktion tritt auch mit Natriumselenat in schwefelsaurer Lösung ein, doch weniger leicht. Diese grüne Färbung scheint sich folgendermafsen zu erklären.

Das Ammoniumselenit wird in konzentrierter Schwefelsäure durch das Codeïn reduziert, Selen wird abgeschieden und das Gemenge färbt sich grün, ähnlich demjenigen, welches man erhält, wenn man Selen in konzentrierter Schwefelsäure löst. Die grüne Färbung geht bald in Rotbraun über, nimmt also die normale Farbe des Selenniederschlages an, in dem Mafse, als Feuchtigkeit aus der Luft angezogen wird. Diese Erscheinung ist ganz dieselbe, welche man beobachtet, wenn man Selen in konzentrierter Schwefelsäure löst und nachher mit einer gewissen Menge Wasser verdünnt.

Die Reaktion ist für das Codeïn charakteristisch, denn keins der übrigen, in der Therapie gebräuchlichen Alkaloide und Glykoside bringt sie hervor. Nur das Morphin könnte mit dem Codeïn verwechselt werden, allein die zahlreichen, für jenes charakteristischen Reaktionen lassen eine solche Verwechslung nicht zu. Die Gleichheit des Verhaltens von Morphin und Codeïn ist ein neuer Beweis für die Verwandtschaft beider Alkaloide, welche neuerlich durch die Arbeiten von GRIMAUX (1881) festgestellt worden ist. (C. r. **100.** 1543—49. [22.*] Juni.)

John Sebelien, *Beitrag zur Kenntnis der Eiweifskörper der Kuhmilch.* In der Milch sind nach den Untersuchungen des Vf's. wenigstens zwei von dem Caseïn verschiedene Eiweifskörper zugegen, wenn auch der eine von diesen nur in äufserst geringer Menge, nämlich das Lactoglobulin und das Lactalbumin.

HAMMARSTEN (**83.** 541) sprach die Vermutung aus, dafs die Milch ein durch Magnesiumsulfat fällbares Globulin enthält, welches mit dem genannten Salze abgeschieden werden kann, nachdem man zuerst alles Caseïn mittels Kochsalz entfernt hat. Wenn man in dieser Weise verfährt, so erhält man eine flockige Masse, welche nach zweimaligem Lösen und darauf erfolgender Fällung mit schwefelsaurer Magnesia als frei von den übrigen Eiweifskörpern (Lactalbumin) anzusehen ist. Um von den anhaftenden Resten von Magnesiumsulfat befreit zu werden, wurde der zweimal gefällte Körper in möglichst geringer Quantität Wasser gelöst und darauf der Dialyse unterworfen. Hierdurch wurde die Lösung mehr oder weniger trübe, klärte sich aber wieder vollständig bei Zusatz von etwas Kochsalzlösung. Merkwürdiger Weise liefs sich bei der Dialyse fast nie eine veritable Ausscheidung von Globulin erhalten, sondern nur eine starke Trübung der Flüssigkeit. Auch nicht durch sehr vorsichtigen Zusatz von äufserst schwacher Essigsäure glückte es, einen deutlichen Niederschlag zu bilden. Sättigt man die Lösung des mit Magnesiumsulfat ein- oder zweimal gefällten Körpers mit Kochsalz in Substanz, wodurch eine unvollständige Fällung des Globulins entsteht, sammelt diese Fällung, preft sie zwischen Fliefspapier, löst sie darauf in Wasser und dialysiert, so scheidet sich das Globulin in deutlichen faserigen Flocken aus, die sich durch Eintropfen von etwas Kochsalzlösung wieder vollständig klar lösen. Diese Lösung wird jedoch durch gröfsere Mengen Wasser wieder getrübt und die Trübung durch eine Spur von Essigsäure vergröfsert. In diesem Verhalten zeigt sich eine schlagende Analogie des Lactoglobulins mit dem im Blute vorkommenden Paraglobulin. In einer fünf- bis zehnprozentigen Kochsalzlösung trat bei 72° immer eine starke Trübung ein, dagegen die Koagulation erst bei 75—76°; diese Koagulationstemperatur stimmt durchaus mit den von HAMMARSTEN (**78.** 648. 711) bezüglich des Paraglobulins gefundenen Resultaten überein. Bis jetzt ist es dem Vf. nicht möglich gewesen, das optische Drehungsvermögen und die Quantität des Lactoglobulins in der Milch anzugeben. Letztere scheint etwas gröfser im Kolostrum als in der Milch zu sein.

Das Lactalbumin liefs sich aus der Milch in der Art gewinnen, dafs man zuerst das Caseïn mit Kochsalz, darauf das Globulin mit Magnesiumsulfat und das hierbei schliefslich erhaltene Filtrat mit Essigsäure fällte, wodurch immer eine reichliche weifse Ausscheidung entstand; es genügt hierzu eine 0,25 prozentige Säure. Der gelatinöse Niederschlag wurde in wenig Wasser aufgeweicht, genau mit Natronlauge neutralisiert und die so erhaltene Lösung gab, wenn sie nach dem Filtrieren aufs neue mit Magnesiumsulfat gesättigt wurde, nur selten weitere Fällung. Indessen wurden immer eine bis zwei Reinigungen des Lactalbumins vorgenommen, indem die erhaltene Lösung mit Magnesiumsulfat gesättigt und darauf mit $^1/_4$ prozent. Essigsäure niedergeschlagen wurde. Der Niederschlag wurde in Wasser gelöst und einer kräftigen Dialyse unterworfen, und zwar in den von KÜHNE empfohlenen künstlichen Wursthäuten aus Pergamentpapier. Die so erhaltene, möglichst salzfreie Lösung von Lactalbumin wurde nun teils direkt zur Untersuchung benutzt, teils mit einem grofsen Überschusse von starkem Alkohol gefällt, der Niederschlag rasch filtriert und gewaschen, zuerst mit starkem Alkohol, dann mit Äther. Nach

gehörigem Pressen, Feinreiben und Trocknen der Fällung erhält man alsdann das Lactalbumin als ein feines weifses Pulver, welches sich bei umsichtsvoller Arbeit als vollständig löslich in Wasser zeigt. Die Koagulationstemperatur der dialysierten Lösung mit 2—3 p. c. Albumin und ca. 0,06 p. c. Asche lag bei ca. 72° C., nachdem die Flüssigkeit schon bei 62—67° stark opalisierend war. Das spezifische Drehungsvermögen des Lactalbumins beträgt ca. —37° und ist mithin bedeutend geringer als dasjenige des Serumalbumins. Eine Analyse des Lactalbumins, welches zur Entfernung etwa beigemengten Lecithins mit Alkohol ausgekocht war, lieferte 1,13 p. c. Asche, 52,19 p. c. Kohlenstoff, 7,18 p. c. Wasserstoff, 15,77 p. c. Stickstoff, 1,73 p. c. Schwefel und 0,18 p. c. Phosphor. Die Asche, welche stets alkalisch reagierte, enthielt nur eine sehr geringe Spur von Schwefelsäure, dagegen überwiegend Kalk und Phosphorsäure. Der Schwefelgehalt des Lactalbumins ist mithin ungefähr doppelt so hoch, wie im Caseïn, und schliefst sich jenes in dieser Beziehung sowohl dem Serumalbumin, als dem Ovalbumin an. Der geringe Phosphorgehalt deutet ebenfalls auf einen Unterschied vom Caseïn hin, welches letztere 0,8 p. c. Phosphor enthält; die eigentlichen Albumine (Serum- und Ovalbumin) werden gewöhnlich als phosphorfrei betrachtet, und es wird wohl am richtigsten sein, die im Lactalbumin bestimmte kleine Phosphormenge als von einer geringen Verunreinigung mit Phosphaten herrührend zu betrachten. Dies wird dadurch bestätigt, dafs das Lactalbumin nicht, wie die Nucleoalbumine, mit stark pepsinhaltigem Glycerinextrakte von Hühnermagen 24 Stunden lang bei 40° digeriert, eine Abscheidung von Nucleïn wahrnehmen liefs. (Ztschr. physiol. Chem. **9**. 445—64. 16. März. [20. Mai.] Landwirtschaftl. Versuchslaborat. Kopenhagen.)

Erich Harnack, *Über einen basischen Begleiter des Pilocarpins in den Jaborandiblättern.* E. Merck in Darmstadt gelang es vor einiger Zeit, bei der Verarbeitung gröfserer Mengen von Jaborandiblättern aufser dem *Pilocarpin* und dem amorphen, atropinartig wirkenden Umwandlungsprodukte des letzteren, dem *Jaborin* (Harnack u. Meyer, **80**. 759) noch eine dritte Base nachzuweisen und zu isolieren, welche im freien Zustande sirupös ist, sich aber durch ihr schön krystallisiertes Nitrat auszeichnet, dessen grofse säulenförmige Krystalle ungemein an die des Salpeters erinnern. Die dem Vf. von Merck übersandten Präparate hat er einer eingehenderen Untersuchung unterworfen, deren Resultate hauptsächlich die folgenden sind:

Die Base, welche Vf. vorläufig als *Pilocarpidin* bezeichnet, stimmt in ihren chemischen Eigenschaften mit dem Pilocarpin nach den meisten Richtungen hin überein; unterscheiden läfst sie sich von letzterem namentlich dadurch, dafs die wässerigen Lösungen ihrer Salze durch Goldchlorid nicht gefällt werden, die des Pilocarpins dagegen leicht. Wie das Pilocarpin, so wandelt sich auch das Pilocarpidin verhältnismäfsig leicht in eine andere, und zwar amorphe Base um, welche im allgemeinen nach Art des Atropins (resp. Jaborins) zu wirken scheint. Vf. bezeichnet dieses amorphe Umwandlungsprodukt als *Jaboridin*.

Bei der analytischen Untersuchung ergab sich für das Pilocarpidin die Formel $C_{10}H_{14}N_2O_2$; für das Jaboridin, von welchem nur wenige Analysen ausgeführt werden konnten, liefs sich mit Wahrscheinlichkeit die Formel $C_{10}H_{12}N_2O_3$ berechnen. Die Umwandlung des ersteren in das letztere würde demnach durch einen Oxydationsprozefs geschehen, indem 2 Atome H im Pilocarpidin durch 1 Atom O ersetzt würden.

Schon vor längerer Zeit wurde von Parodi (Rivista farmaceutica 1875. 3) aus der sogen. falschen Jaborandi (Piper Jaborandi) eine Base („Jaborandin") von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_2O_3$ gewonnen, und neuerdings hat Chastaing (**82**. 182. 394) eine ebenso zusammengesetzte Base aus dem Pilocarpin bei starker Oxydation desselben (mit rauchender Salpetersäure) erhalten. Dafs dieses Produkt mit dem Jaboridin des Vf's. identisch ist, kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen. Das bisher als Jaborin bezeichnete dagegen ist wahrscheinlich ein Gemenge von Jaboridin und Jaborin, und es wird sich voraussichtlich die Zusammensetzung des letzteren jetzt leichter ermitteln lassen.

Vergleicht man die Formel des Pilocarpidins, $C_{10}H_{14}N_2O_2$, mit der des Pilocarpins, $C_{11}H_{16}N_2O_2$, so liegt die Annahme nahe, dafs letzteres einfach als ein Methylsubstitutionsprodukt des Pilocarpidins anzusehen ist. Vergleicht man dagegen die Formel des Pilocarpidins, $C_{10}H_{14}N_2O_2$, mit der des Nikotins, $C_{10}H_{14}N_2$, so sieht man, dafs sich erstere von letzterer nur durch ein Plus von zwei Atomen O unterscheidet. Man könnte demnach das Pilocarpidin einfach als ein *Dihydroxylnicotin* ansehen, und die Base würde dann gewissermafsen ein Zwischenglied zwischen dem Nicotin und dem Pilocarpin bilden, welche letzteren in ihren Wirkungen nach vielen Richtungen hin übereinstimmen. Ob dem wirklich so ist, oder ob sich das Pilocarpidin nicht etwa von einer dem Nicotin blofs isomeren Base ableitet, darüber können nur eingehende chemische Untersuchungen Aufschlufs geben. Jedenfalls aber bietet die Sache auch in chemischer Hinsicht ein nicht geringes Interesse.

Die Wirkungen des Pilocarpidins auf den Tierkörper scheinen mit denen des Pilocarpins nach allen Richtungen hin übereinzustimmen, so daſs nur quantitative Unterschiede vorhanden sind. (Med. C.-Bl. **23**. 417—19. 13. Juni. [Mai.] Halle.)

L. Th. Reicher, *Über die Geschwindigkeit der Verseifung.* Die Untersuchungen des Vf's. haben gezeigt, daſs für jeden zusammengesetzten Äther eine für die Geschwindigkeit seiner Verseifung charakteristische Gröſse, die sogen. „Geschwindigkeitskonstante" bestimmt werden kann. Die Ausführung einer derartigen Bestimmung bietet nicht mehr Schwierigkeit und fordert nicht mehr Zeit, als die Ausführung von MENSCHUTKIN's Versuchen zur Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit. Auch das erforderliche Material zur Untersuchung einer Säure oder eines Alkohols in dieser Hinsicht übersteigt nicht dasjenige, dessen MENSCHUTKIN in seinen Versuchen bedarf. Zwar sind bei den beschriebenen Versuchen die zusammengesetzten Äther in möglichst reinem Zustande verarbeitet worden, aber dies ist durchaus überflüssig. Zur Bestimmung der Verseifungskonstante einer Säure z. B. genügt es, dieselbe zuerst in der von MENSCHUTKIN benutzten Menge mit Alkohol bis zur Erreichung der Ätherifikationsgrenze zu erhitzen. Die so erhaltene Flüssigkeit, welche also Ester, Säure, Wasser und Alkohol zusammen enthält, kann dann sofort ohne vorherige Reinigung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante verwendet werden. (LIEB. Ann. **228**. 257—87. Juni. Amsterdam.)

Ph. Lafon, *Über eine neue Reaktion des Digitalins.* Wenn man eine Spur Digitalin mit einem Gemenge von gleichen Teilen Schwefelsäure und Alkohol zusammenbringt und einen Tropfen Eisenchlorid hinzusetzt, so tritt eine schöne grünlichblaue Färbung ein, welche mehrere Stunden lang bestehen bleibt. Die günstigsten Bedingungen für die Reaktion sind folgende. Sehr wenig Digitalin, Befeuchtung der Substanz mit einer sehr kleinen Menge des Alkoholsäuregemenges, genügendes Erhitzen bis zum Auftreten einer gelblichen Färbung und endlich Zusatz eines einzigen Tropfens verdünnter Eisenchloridlösung. Die Reaktion ist sehr intensiv mit 1 g Substanz und noch sehr deutlich mit $^1/_{10}$ mg.

Der Vf. knüpft hieran Mitteilungen über das Verhalten der verschiedenen Digitalinsorten des Handels gegenüber diesen Reagenzien. (C. r. **100**. 1463—65. [8.*] Juni.)

A. Gautier, *Einige Beobachtungen über die Konstitution der Eiweiſskörper und ihre Umwandlung.* Die Eiweiſssubstanzen sind Körper von sehr hohem Molekulargewicht, welche Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthalten und sich unter dem Einflusse gewisser Agenzien unter Wasseraufnahme in Kohlensäure, Ammoniak, Amidosäuren und einen Kern spalten, welcher einer geschlossenen „hexagonalen Reihe" angehört. Die Existenz dieses Kernes in den Produkten, welche durch Wasseraufnahme oder durch Oxydation der Eiweiſskörper entstehen, ist konstant. Einerseits haben alle Autoren, welche sich mit der Untersuchung der Eiweiſskörper seit längerer Zeit beschäftigt haben, unter den Produkten, welche durch Einwirkung von Wasser und Säuren oder Alkalien entstehen, Tyrosin angegeben, welches sich gleichfalls bei der Bakterienfäulnis derselben Körper bildet; andererseits erhielt der Vf. durch Einwirkung von Wasser bei 200° Pyridin- und Hydropyridinbasen, welche ebenfalls unter den Produkten der Bakterienfäulnis auftreten. Endlich wurden als Zersetzungsprodukte durch verdünnte Säuren und innerhalb der lebenden Zellen Körper, welche dem Xanthin und Hypoxanthin analog sind, angegeben, die nach dem Vf. einer hexagonalen, dem Pyridin sich anschlieſsenden Reihe angehören.

Da hiernach die Existenz dieses „hexagonalen Kerns" als konstant betrachtet werden muſs, so ist sie auch für diese Körperfamilien charakteristisch, und jede vollständige Definition muſs darauf Rücksicht nehmen. Man wird demnach nicht mit GRIMAUX einfach sagen dürfen:

„Die Eiweiſskörper sind stickstoffhaltige Colloide, welche sich durch Wasseraufnahme in Kohlensäure, Ammoniak und Amid spalten." Diese Definition erscheint dem Vf. ungenau und unvollständig. Denn einerseits sind die Eiweiſskörper nicht sämtlich Colloide: das Hämoglobin, das Krystalloid der Paranuſs, das von COHN in der Kartoffelschale entdeckte Krystalloid, das Vitellin gewisser Fischeier nach FREMY und VALENCIENNES, das Aleuron etc. sind krystallisierbar. Andererseits trägt die Definition von GRIMAUX dem obigen konstanten Faktum bei der Spaltung der Eiweiſskörper, nämlich der Existenz des geschlossenen Kernes keine Rechnung. Die GRIMAUX'sche Definition würde ebensogut auf viele Ureïde passen.

Übrigens beabsichtigt der Vf., weniger über die innere Konstitution der Eiweiſskörper, als vielmehr über die Konstitution derselben in demjenigen Zustande zu sprechen, in welchem sie in unseren Organen fungieren. Die Modifikationen des Eiweiſsmoleküls, infolge deren dasselbe bald löslich, bald unlöslich wird, oder sich in neue Varietäten umzuwandeln scheint, welche durch verschiedene Salze gefällt oder nicht gefällt werden, haben nach

dem Vf. ihre Ursachen sowohl in den Variationen der mit dem Molekül verbundenen mineralischen Substanzen, als auch in den Umwandlungen, Deshydratationen und Polymerisationen, deren Sitz der Proteïnkern des Moleküls ist. Allein der Vf. nimmt nicht wie GRIMAUX an, dafs jene Deshydratationen ausreichen, um die Isomerie zu erklären.

Die Realität der unbeständigen Verbindung der Eiweifssubstanz mit den Salzen und dem Wasser läfst sich leicht demonstrieren. Man bereitet reines Eiweifs nach der Methode von WURTZ (Bleialbuminat und Kohlensäure) oder nach einer derjenigen, welche der Vf. angegeben hat (lösliches Bleialbuminat, gefällt durch Albumin, Zersetzung des Niederschlags durch Kohlensäure und Beseitigung des Bleies durch Tierkohle, Dialyse gelöster Eiweifskörper bei Gegenwart von Cyanwasserstoff). Man wird dann immer dieselbe Menge Asche finden, nämlich 0,42—0,50 p. c. des trocknen Eiweifses, welches auch die Methode seiner Darstellung sein mag. Der Vf. hat beobachtet, dafs diese Aschen beim Eiereiweifs zum gröfsten Teile aus Calciumphosphat und etwas Natriumchlorid und Natriumsulfat bestehen.

Die Änderungen in der Natur und Menge der Mineralsubstanzen und des Wassers im Eiweifsmolekül bilden eine Hauptursache der Umwandlungen und insbesondere der Löslichkeit oder Unlöslichkeit, und man ist nicht im stande, die Erscheinung der Koagulation bei Gegenwart von Säuren durch eine einfache Deshydratation zu erklären.

Die Umwandlungen, welche in den Eiweifskörpern durch Abänderungen der Mineralsubstanzen bewirkt werden, sind evident. Jedermann weifs, dafs, wenn man eine geringe Menge Essigsäure oder Milchsäure zu einer Caseïnlösung setzt, diese gerinnt, sobald die Alkalität der Flüssigkeit verschwunden, d. h. sobald das alkalische Caseat zersetzt ist. Ebenso bemerkenswert ist es, dafs, wenn man eine Lösung von Hühnereiweifs durch Erhitzen koaguliert, die Alkalität der Flüssigkeit nach der Koagulation zunimmt. Nach den Untersuchungen des Vf.'s hinterlassen 100 g Eiweifs beim Koagulieren eine Menge von Alkalisalzen, welche 1,53 g H_2SO_4 sättigen. Hieraus geht hervor, dafs die Alkalisalze, mit denen das lösliche Eiweifs verbunden war, in die Flüssigkeit übergegangen sind. Diese Salze lassen sich leicht bestimmen. Wie oben bereits erwähnt, hinterläfst das mit Essigsäure angesäuerte und dialysierte Eiweifs nach dem Einäschern noch $^1/_2$ p. c. eines Gemenges von Calciumphosphat, Chlornatrium und Natriumsulfat. Das Eiweifsmolekül ist demnach mit diesen Salzen oder vielmehr mit Natriumphosphat, Chlorcalcium und Calciumsulfat verbunden, welche beim Einäschern durch Wechselzersetzung Calciumphosphat, Chlornatrium und Natriumsulfat gegeben haben.

Bei der Koagulation des Caseïns durch eine Säure oder des Albumins durch Wärme findet demnach Verlust oder Austausch von Mineralsubstanzen und gleichzeitig ein Übergang dieser Substanzen in die unlösliche Modifikation statt; allerdings wird auch das Eiweifs selbst durch Wasserentziehung und Polimerisation, wie sich weiter unten zeigen wird, modifiziert.

Um den Einfluſs der Salze auf die Eiweifskörper zu zeigen, erinnert der Vf. an einen von ihm ausgeführten Versuch aus dem Jahre 1874 (Spaltung des Blutfibrins. **79.** 587). Er löste Blutfibrin vom Ochsen in einer zehnprozentigen Lösung von Chlornatrium und unterwarf dieselbe dann bei Gegenwart von etwas Cyanwasserstoffsäure der Dialyse. Das überschüssige Chlornatrium verschwand, und man erhielt eine Natriumlösung, welche man bei 50° koagulieren konnte, und die dann die hauptsächlichsten Eigenschaften des Eiweifs zeigte: Koagulation durch Wärme und Nichtfällung durch Essigsäure. Zu gleicher Zeit traten die löslichen Kalksalze in der dialysierten Flüssigkeit auf, sind also offenbar durch das Kochsalz während der Umwandlung des Fibrins in Albumin deplaziert worden.

Die Modifikationen, welche die Eiweifskörper durch Wärme, Salze und Säuren erleiden, lassen sich also nicht durch einfache Wasserentziehung erklären, deren Wirkung in einer Verbindung mehrerer Moleküle bestehen würde, und welche entweder durch Temperaturerhöhung oder durch die Wirkung der Salze verursacht werden würde.

GRIMAUX sagt: „Die Salze begünstigen die Koagulation, indem sie als wasserentziehende Mittel wirken. Da die Koagulation der stickstoffhaltigen Colloide, des Albumins und des Amidobenzoesäurecolloids durch Verdünnung aufgehoben oder verzögert wird, so kann man dieselben mit dem Ferrihydrat und der Kieselsäure vergleichen und annehmen, dafs ihre Pectisation durch eine Wasserentziehung bewirkt wird."

Der Vf. ist der Meinung, dafs der die Koagulation verzögernde Einfluſs der Verdünnung nicht auf eine Verminderung der wasserentziehenden Kraft der Salze in dem Mafse, wie man sie verdünnt, zurückgeführt werden kann. Hierfür giebt er folgenden Beweis:

Man nimmt frisches Hühnereiweifs und verdünnt dasselbe mit 10 Vol. Wasser. Dann konzentriert man von neuem entweder bei 45° im Vakuum oder besser durch eine Kältemischung in der Weise, dafs man der Lösung das zugesetzte Wasser wieder entzieht. Die Lösung enthält dann dieselbe relative Menge von organischen Substanzen, Wasser

und Salz, als vorher aber durch die Verdünnung und darauffolgende Konzentration sind die ursprünglichen Eigenschaften des Eiweifs vollständig modifiziert.

Es ist wie das Hühnereiweifs schwach alkalisch, schäumt etc., aber wird durch Wärme nicht mehr koaguliert. Es läfst sich ohne wesentliche Trübung mit verdünnter Salpetersäure ansäuern; schüttelt man aber diese Lösung, so trübt sie sich rasch und scheidet langsam einen Niederschlag ab; nach fünf Tagen ist diese Fällung noch nicht vollendet. Durch Ansäuern mit Essigsäure wird keine Trübung verursacht. Leitet man aber einige Blasen Kohlensäure ein, so wird die Lösung in der Wärme sofort koaguliert. Dasselbe ist der Fall, wenn man einige Tropfen Chlorcalcium-Calciumsulfatlösung zusetzt, dagegen ist die Lösung unempfindlich gegen Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalz. Erhitzt man die unkoagulierbare Eiweifslösung und läfst sie wieder erkalten, so wird sie durch die schwächsten Säuren, wie Kohlensäure, Essigsäure, in der Kälte koagulierbar. Ein geringer Überschufs der letzteren löst das Koagulum wieder.

Wie könnte man nach der Theorie von GRIMAUX diese tiefgehende Umwandlung des Hühnereiweifs durch einfache Verdünnung und darauffolgende Koagulation erklären? Nach ihm wird die Koagulation durch die Einwirkung der Salze bedingt und hängt von dem Gewichtsverhältnisse zwischen der koagulierbaren Substanz und dem koagulierenden Agens ab. Er sagt: „Ich betrachte die Schlufsfolgerung als sehr wichtig, dafs die Koagulation der stickstoffhaltigen Albuminoïde durchaus eine Funktion des Verhältnisses zwischen Wasser, gelösten Salzen und koagulierbarer Substanz ist."

Bei dem oben beschriebenen Versuche sind die Verhältnisse von Wasser, Salz und koagulierbarer Substanz dieselben oder nahezu dieselben geblieben, und dennoch hat die Lösung ihr Koagulationsvermögen vollständig verloren.

Ebensowenig läfst sich die Wirkung der Kohlensäure, welche die Koagulierbarkeit in der Wärme wieder hervorruft, oder die der Essigsäure gegenüber dem Caseïn auf eine wasserentziehende Wirkung zurückführen, auch nicht die Wirkung der Kalksalze, welche die Flüssigkeit zum Koagulieren bringen, während Magnesiumsalze wirkungslos sind. Ist es nicht natürlich zu sagen, dafs diese Substanzen hauptsächlich dadurch wirken, dafs sie die Natur der mit dem Eiweifsmolekül verbundenen Mineralsalze modifizieren?

Das lösliche Eiweifsmolekül wird durch den eigentlichen Eiweifskörper konstituiert, welcher mit Natriumphosphat, Chlorcalcium und Calciumsulfat verbunden ist. Denn die Aschen geben konstant Chlornatrium, Calciumphosphat und Calciumsulfat. Erhitzt man dieses lösliche Albumin bei Gegenwart von Kohlensäure und in einem Mittel, welches Kalksalz enthält, so tritt eine Wechselzersetzung zwischen diesen und dem von dem Eiweifskern schwach zurückgehaltenen Natriumphosphat ein. Es bilden sich Calciumphosphat und Natriumdicarbonat, welches letztere in Lösung geht. Das koagulierte Eiweifs ist also eine Verbindung von Albumin mit Calciumphosphat, und die Lösung mufs nach der Koagulation alkalisch sein. Dies wird durch den Versuch bestätigt.

Wenn dem so ist, so mufs durch Zusatz von Chlorcalcium oder Calciumsulfat zu einem durch Verdünnung unkoagulierbar gewordenen Eiweifs die Koagulierbarkeit wieder hervorgerufen werden, indem sich das zugesetzte Calciumsalz mit dem Natriumphosphat wechselseitig zersetzt. In diesem Falle mufs aber dann die Lösung ihre ursprüngliche Reaktion beibehalten oder weit weniger alkalisch werden, als im ersteren Falle. Dies hat der Vf. in der That durch Versuche nachgewiesen.

Wenn der Vf. hiernach diesen Wechselzersetzungen der das Eiweifsmolekül begleitenden Salze einen grofsen Einfluſs zuschreibt, so ist er doch weit entfernt, anzunehmen, dafs die Hydratationen und Deshydratationen, welche gleichzeitig damit verlaufen, nicht auch ihrerseits einen Anteil an den Veränderungen nehmen. Im Gegenteil glaubt er, dafs in den Flüssigkeiten und Geweben des Organismus die Eiweifskörper als Hydrate existieren, deren Zusammensetzung fast unbegrenzt mit der Natur der Zellen, der Temperatur und der Zusammensetzung der umgebenden Salze variiert. Hierin begegnet er sich mit GRIMAUX. Aber diesen Gedanken hat er bereits im Jahre 1873 (Traité de chimie physiologique 1. 240) ausgesprochen: „Die Eiweifskörper verlieren beim Koagulieren einen Teil der Base, welche sie als Salz gelöst enthalten, und sicherlich auch einen Teil des Konstitutionswassers, mit dem sie in den tierischen und pflanzlichen Organismen verbunden sind. Die Lösung der Eiweifskörper kann in der That mit der eines Mineralsalzes verglichen werden, welches mit mehreren Molekülen Wasser zu krystallisieren vermag. Hat man sie ohne Veränderung ausgetrocknet und bringt sie wieder mit der Flüssigkeit in Verbindung, so blähen sie sich auf und absorbieren eine grofse Menge Wasser. Die Alkali- und Alkalierdsalze vermindern diese Eigenschaft beträchtlich, und man kann sich hieraus erklären, in welcher Weise sie in den Lösungen der Eiweifskörper wirken, indem sie dieselben ohne Zweifel durch Wasserentziehung modifizieren und fällen. Diese verschiedenen Thatsachen zeigen, dafs die Eiweifskörper im Organismus in einem speziellen Zustande der Hydratation existieren, wodurch sie befähigt sind, sich sehr rasch und

ohne Aufhören unter dem Einflusse gewisser in den Säften gelöster Mineralsalze zu modifizieren.

Umgekehrt hat der Vf. in demselben Werke (S. 244) die Spaltung der Eiweifskörper in Syntonin und Pepton während der ersten Verdauungsphase auf eine wahre Verseifung zurückgeführt, indem er sagt: „Die Syntonine scheinen eines der Spaltungsprodukte zu sein, welche durch Einwirkung von Säuren und Basen auf das Proteinmolekül entstehen, während das andere Produkt nach der Sättigung der Flüssigkeit in Lösung bleibt. Diese Spaltung scheint der Verseifung ähnlich zu sein und von der Aufnahme eines oder mehrerer Moleküle Wasser durch das Eiweifsmolekül herzurühren."

Man kann beim gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse diese vielfachen Variationen der Eiweifsmoleküle, sowie ihre Eigenschaft, zu koagulieren, nicht mehr als charakteristisch für die Eiweifskörper annehmen. Nur durch folgende drei Unterschiede wird diese grofse Körperklasse von allen übrigen getrennt.

1. Ihr sehr hohes Molekulargewicht und ihre Zusammensetzung aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, und zwar in einem wenig abweichenden Verhältnisse.

2. Ihre Spaltung durch Wasserentziehung in Amidosäuren, einen geschlossenen hexagonalen Kern, Kohlensäure und Ammoniak im Verhältnisse des Harnstoffes und des Oxamids.

3. Ihre multiplen Umwandlungen in lösliche und unlösliche, koagulierbare und nichtkoagulierbare Varietäten unter dem Einflusse von Wärme und Säuren durch Abgabe oder Aufnahme von verschiedenen Salzen, Wasser und vielleicht auch von Gasen. (Bull. Paris. **43**. 596—602. 20. Juni. Paris Soc. Chim.)

O. Hesse, *Beitrag zur Kenntnis des aus Chinarinden darstellbaren Fettes oder Wachses.* Das Wachs wurde von KERNER in den Jahren 1859 und 1862 dargestellt und Cinchocerotin genannt. HELMS untersuchte es näher. Nach ihm besteht es aus einem in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther schwer löslichen, amorphen und einem in Äther und Alkohol leicht löslichen, krystallisierbaren Körper. Für letzteren behält er den Namen Cinchocerotin bei, Schmelzpunkt 130°, Zusammensetzung $C_{27}H_{48}O_2$.

Der Vf. hat dieses Wachs oder Fett von neuem dargestellt. Er gewann daraus Krystallabscheidungen, welche aus alkoholartigen Körpern bestehen, für die er die Bezeichnung *Cinchol*, resp. *Cupreol* in Vorschlag bringt. Dieselben sind isomer mit dem Quebrachol, das selbst in kleiner Menge in der Zweigrinde von Cinchona Calisaya var. Ledgeriana angetroffen wird.

Das Cupreol aus den Cuprearinden gewonnen, gleicht dem Quebrachol in jeder Weise; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{30}H_{54}O + H_2O$. Das Wasser beginnt es schon bei 15° abzugeben. Es wurden dargestellt: die Acetylverbindung und der Propionylester.

Das Cinchol ist in allen echten Chinarinden, nicht aber in der Cuprearinde enthalten, und seine Zusammensetzung ist ebenfalls $C_{30}H_{54}O + H_2O$. Hiervon wurde der Acetester und der Propionylester dargestellt. (LIEB. Ann. **228**. 288—298.)

7. Analytische Chemie.

Bertram Hunt, *Bestimmung von Tannin.* Der Vf. hat die PROCTER'sche Tanninbestimmung modifiziert, da diese den Gehalt an Tannin nach seiner Ansicht immer zu hoch ergiebt. Dieselbe beruht darauf, dafs mit Chamäleonlösung in Farbstofflösungen 1. die Gesamtmenge an oxydierbaren Stoffen, und 2. die oxydierbaren Stoffe bestimmt werden, welche nach Abscheidung des Tannins in Lösung bleiben. PROCTER wandte zur Abscheidung des Tannins folgendes Verfahren an. Man setzt zu 50 ccm der Tanninlösung 28,6 ccm einer Leimlösung und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure. Dann wird die Flüssigkeit mit Kochsalz gesättigt und nach dem Hinzufügen von etwas Kaolin gut durchgeschüttelt. Es wird so alles Tannin und fast die ganze Menge des Leims niedergeschlagen; und man erhält eine Lösung, die sich leicht filtrieren läfst. Nun erhält man aber, wie schon bemerkt, bei Anwendung dieser Methode stets zu hohe Resultate, wahrscheinlich, weil durch das nachherige Sättigen der Lösung mit Kochsalz noch Extraktivstoffe etc. mit dem Tannin abgeschieden werden. Die Methode vom Vf. nun besteht in folgendem.

Zu 50 ccm der Tanninlösung werden 25 ccm einer vorher filtrierten Leimlösung (2 g auf 100 ccm) gesetzt, und dann gut umgeschüttelt. Darauf fügt man 25 ccm einer gesättigten Kochsalzlösung hinzu, die aufserdem 50 ccm Vitriolöl im Liter enthält, und schüttelt nach Zusatz eines Theelöffels Kaolin oder Bariumsulfat wiederum einige Minuten gut durch. Alles Tannin hat sich alsdann abgeschieden, und es kann sogleich mit Leichtigkeit abfiltriert werden. Im Filtrat ist keine Spur Tannin. Im Gegensatz zu PROCTER's

Methode kommt es hierbei nicht vor, dafs irgendwie bedeutende Mengen Gallussäure zugleich mit dem Tannin abgeschieden werden. Fast die ganze Menge der etwa in der Gerbstoffprobe enthaltenen Gallussäure findet sich wieder im Filtrat vor. Nur aus Gambir und anderen Catechuarten läfst sich durch Leim und Kochsalz nicht alles Tannin abscheiden. In solchem Fall mufs das Tannin dadurch abgeschieden werden, dafs man die Flüssigkeit mit trockener Haut stehen läfst. Letztere wird zweckmäfsig nach dem Vf. in folgender Art vorbereitet. Die sorgfältig von Fleisch befreite Haut, wie sie eben aus dem Alkalibade kommt, um in die Lohgrube gebracht zu werden, wird in mit Essigsäure angesäuertem Wasser eingeweicht. Dann wird mit mehrmals erneuertem Wasser ausgewaschen und nun 24 Stunden in Spiritus (denaturiertem) liegen gelassen. Darauf kommen die Hauptteile noch 24 Stunden in starken Alkohol. Schliefslich werden sie bei niederer Temperatur getrocknet. Zur Ausführung der Tanninbestimmung werden 5—6 g der zerkleinerten Haut mit etwa 100 ccm der Catechulösung (die etwa 10 g im Liter enthält) zwölf Stunden lang in Berührung gelassen. In dem Filtrat wird die Menge der neben dem abgeschiedenen Tannin vorhandenen oxydierbaren Stoffe mit Chamäleonlösung in der oben beschriebenen Weise bestimmt. In betreff der zahlreichen vom Vf. gegebenen Beleganalysen mufs auf das Original verwiesen werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **4**. 256; Chem. Ind. **8**. 187.)

P. Herrmann und **B. Tollens**, *Über die analytische Bestimmung des Zuckers in der Rübe.* DEGENER hat im Jahre 1882 eine Zuckerbestimmungsmethode beschrieben, welche STOCKBRIDGE modifiziert hat. Hiernach digeriert man 52,1 g Rübenbrei in der Wärme mit Alkohol, setzt Bleiessig zu und berücksichtigt das Volum des Markes durch Multiplikation des Resultates mit der von DEGENER angenommenen Durchschnittszahl 0,994. Nach DEGENER füllt man, ohne Bleiessig zuzusetzen, auf 200 ccm auf, filtriert 100 ccm ab und füllt diese unter Zusatz von Bleiessig auf 110 ccm auf, worauf man filtriert und polarisiert. Das STOCKBRIDGE'sche Verfahren unterscheidet sich von der DEGENER'schen Originalmethode durch die kleine einfache Modifikation, dafs man nach derselben sofort in den Erwärmungskolben selbst Bleiessig giebt, auf 200 ccm auffüllt, filtriert und polarisiert und somit eine Filtration erspart. Obgleich man denken sollte, dafs dieser Unterschied im Manipulieren keine Differenz hervorbringen kann, haben die Vff., wie STOCKBRIDGE selbst, doch eine nicht zu vernachlässigende Differenz der Resultate konstatieren können.

Die Vff. haben nun die Methode nochmals einer genauen Prüfung unterworfen und gefunden, dafs sie Resultate giebt, welche mit der SCHEIBLER'schen Extraktion übereinstimmen. Aufserdem fand sich, dafs in den Rückständen der Alkoholextraktion von Rübenbrei noch geringe Mengen rechtsdrehender Substanzen vorhanden sind, welche invertierbar sind und durch Bleiessig, sowie durch Kalk und Kohlensäure gefällt werden. (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zuck.-Ind. **22**. 476—82. Juni.)

Schlagdenhauffen und **Garnier**, *Arsen im Boden der Begräbnisstätten in toxikologischer Hinsicht.* Versuche, welche seit drei Jahren über die Rolle des im Boden der Begräbnisstätten enthaltenen Arsens ausgeführt worden sind, haben zu folgenden Resultaten geführt.

1. Das Arsen findet sich in wechselnder, häufig sehr beträchtlicher Menge im Boden der Vogesen verteilt; die roten Sandboden scheinen am meisten davon zu enthalten. Die Kirchhöfe in diesen Gegenden besitzen also notwendig einen arsenhaltigen Boden, wahrscheinlich ist es darin als arsensaures Eisen enthalten; letzteres ist in siedendem Wasser sehr leicht löslich, was man bisher nicht anzunehmen pflegte; aber unlöslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur; es läfst sich also durch die atmosphärischen Wässer nicht auswaschen.

2. Läfst man eine Lösung, welche Arsen in irgend einer Form (arsenige Säure, alkalisches Arsenit oder Arsenat) in Berührung mit einem Eisen- und kalkhaltigen Thonboden, so verwandelt es sich bei gewöhnlicher Temperatur in unlösliche Verbindungen, welche von dem Boden zurückgehalten werden; diese Umwandlung wird durch die Wärme beschleunigt.

3. Mischt man einen solchen Boden mit irgend einer Arsenverbindung, selbst mit einer sehr leicht löslichen, z. B. Kaliumarsenat, und setzt ihn der Einwirkung des Regens zu verschiedenen Jahreszeiten und bei verschiedenen Temperaturen aus, so tritt dieselbe Wirkung ein. War die Arsenverbindung unlöslich, so bleibt sie im Boden, war sie löslich, so wird sie allmählich unlöslich, und zwar so rasch, dafs man in einer Tiefe von 0,6 bis 0,9 m unter der Stelle, wo die Verbindung hingebracht worden war, selbst nach vierzehn Monaten keine Spur von Arsen nachweisen konnte.

Diese Resultate bestätigen die Versuche, welche ORFILA im Jahre 1847 ausgeführt hat, und beweisen aufs bestimmteste die Unmöglichkeit, dafs das Arsen des Bodens durch

die Regenwässer bis zu einem in einem solchen Boden begrabenen Leichnam infiltriert werden kann. (C. r. **100**. 1388—1389. [2.*] Juni.)

Edward Divers und **Masachika Shimosé**, *Einfache Methode zur quantitativen Trennung von Tellur und Selen.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 439—441. Juni; C.-Bl. 1885. 460.)

G. Weiss, *Beitrag zur Jodanalyse.* Es pflegt der Gehalt eines Jodes durch Titration mit unterschwefligsaurem Natrium festgestellt zu werden, da die Reaktion an Schärfe nichts zu wünschen überig läfst. In neuerer Zeit gingen den Vf. einige Proben Jod zu, deren Äufseres auf einen Gehalt von 99—99,5 p. c. schliefsen liefs, während die Titration weit über 100 p. c. ergab. Nähere Nachforschungen stellten fest, dafs diese Jode aus den Endlaugen der Kalisalpeterfabrikation gewonnen waren. Bekanntlich wird Stafsfurter Chlorkalium, das stets etwas Brom enthält, und Chilisalpeter, der geringe Mengen Jod hat, zur Herstellung des Kalisalpeters verwandt. Die Rückstände haben daher Brom und Jod. Um das Jod zu gewinnen, wird dasselbe von einigen Fabriken als Kupferjodür ausgeschieden und nach Abpressung mit Braunstein der Destillation unterworfen. Da Kupferjodür seiner fettigen Eigenschaft wegen sich schwer auswaschen läfst, so enthält dasselbe stets etwas Brom und Chlor, die bei der Umsetzung und Sublimation wohl als Bromjod und Chlorjod übergehen und zu diesen Differenzen Anlafs geben. Die in Frage kommenden Jode enthielten über 3 p. c. Brom. Auf eine rasche und brauchbare quantitative Trennung von Chlor, Jod und Brom wird Vf. gelegentlich zurückkommen, da die Arbeiten hierüber noch nicht völlig abgeschlossen sind. (Rep. anal. Chem. **5**. 202. 15. Juni, Hamburg.)

R. Bensemann, *Kakao- und Schokoladenanalysen.* (Rep. anal. Chem. **5**. 178—82.)

R. Klinger, *Ein Beitrag zur Analyse des Honigs.* (Rep. anal. Chem. **5**. 166—68. Mai. [April.] Stuttgart.)

John Horsley, *Verfahren zur Unterscheidung zwischen Kunstbutter (Butterin) und echter Butter.* Man benutzt zwei gleiche, ca. 10 cm hohe Proberöhren mit Fufs. Giebt man in die eine ein Stück Butterin oder Oleomargarin, etwa von der Gröfse einer Haselnufs, und in die andere ein gleich grofses Stück echte Butter, verkorkt die Gläser und nimmt in jede Hand eins derselben, so schmilzt das Butterin durch die Blutwärme in ca. zehn Minuten zu einer klaren öligen Flüssigkeit, während reine Butter die doppelte Zeit zum Schmelzen erfordert und nicht so klar und ölig wird, wie Butterin. Haben die Röhren zur Abkühlung einige Minuten gestanden, so giebt man in jede, bis $^1/_2$ der Höhe, Äther, schliefst und schüttelt, wobei man wieder in jede Hand eine der Röhren hält. Das Butterin löst sich leicht zu einer klaren Flüssigkeit, in welcher durch Zusatz von 20 bis 30 Tropfen Weingeist keine Trübung oder Niederschlag entsteht, während in der Lösung der reinen Butter durch den Weingeist eine voluminöse weifse Fällung erhalten wird. Auch der Zusatz von Butterin oder Oleomargarin zu echter Butter kann durch diesen Niederschlag erkannt werden. (Ind.-Bl. **22**. 182.)

v. Willm, *Über die Fettbestimmung in den Palmkernmehlen.* Der Vf. hat mehrere Jahre Fettbestimmungen ausgeführt, wobei sich der SOXHLET'sche Apparat (in etwas verkleinertem Mafsstab) vortrefflich bewährt hat. Er hatte sechs solcher Apparate gleichzeitig im Gange. Dieselben hingen kreisförmig an einer Kühltrommel, welche mittels Rad und Gewicht leicht in verschiedene Höhe gebracht werden konnte. Es ist dies für die Handhabung des Apparats eine grofse Erleichterung, da man auf diese Weise am besten regulieren kann, wie tief die Kölbchen in das Wasserbad tauchen müssen. Die Fettbestimmung geschieht in folgender Weise. 5 g der zu untersuchenden Substanz werden, nachdem sie getrocknet sind, in eine aus SCHLEICHER-SCHÜLL'schem Filtrierpapier geklebte Hülse umgefüllt. Diese wird, namentlich bei fein gemahlenen Substanzen, mit einem dichten Glaswollepfropf lose verschlossen, weil sonst sehr leicht feine Partikelchen der Substanz mit abgehebert werden, was ein lästiges Filtrieren der Lösung zur Folge hat. Zum Extrahieren dienen 50 ccm käuflicher rektifizierter Äther, den man zweckmäfsig direkt in das Kölbchen giebt und nicht in den Apparat gielst. Dieser kleine praktische Wink gipfelt darin, dafs wenn beim Anhängen des Apparats das Kölbchen gelegentlich entzwei geht, die Analyse nicht unbrauchbar wird, sondern man nur ein neues Kölbchen anzuhängen braucht, während im anderen Falle, bereits der Äther einmal extrahiert und die Analyse verunglückt ist. Nach der Extraktion wird der gesamte Äther in das Kölbchen zurückgegossen und an einem geeigneten Apparat abdestilliert. Als Extraktionszeit wurden früher drei Stunden in minimo angenommen, ohne auf den prozentischen Fettgehalt der Substanzen Rücksicht zu nehmen. Diese Zeitdauer wurde auch zuerst bei dem SOXHLET'schen Apparat angenommen, obgleich sie entschieden unnötig lang ist, wenn man sich danach einrichtet. Es kommt doch nur darauf an, wie oft der Äther die Substanz extrahiert, und das hat man fast genau in der Hand. Ein

kleiner hierhergehöriger Versuch mag dies erläutern. Die Ablaufszeit des Äthers beim Extrahieren wechselt je nach Temperatur und der Tiefe, bis zu welchem das Kölbchen im Wasserbade hängt. So wurde der Äther abgehebert: bei 60—63° C. in sechs bis sieben Minuten, bei 70° C. in drei Minuten, bei 78° C. in $2^1/_2$ Minuten, bei 80—82° C. $1^1/_2$ Minuten, bei 85° C. in einer Minute. Hierbei mufs aber bemerkt werden, dafs bei über 80° C. das Extrahieren des Äthers unregelmäfsig und entschieden zu heftig ist.

Ein hochprozentiger Baumwollensamenkuchen konnte auf geeignete Weise bei 70 bis 71° C. bereits in 50 Minuten extrahiert werden, in welcher Zeit der Äther zwanzigmal abgehebert wurde. Vf. erhielt 17,64 p. c. Fett, während nur noch 0,24 p. c. zu extrahieren übrig blieben. Wenn man auch im allgemeinen dieses forzierte Verfahren nicht anzuwenden braucht, so ist man dennoch häufig in der Lage, ein schnelles Resultat erhalten zu wollen, so z. B. Kontrollen, und dann kann man die Extraktionsdauer verkürzen. Die normale Ablaufzeit sind vier bis fünf Minuten und die ausreichende Extraktionszeit zwei Stunden. Bis vor kurzer Zeit wurden die Palmkernmehle und die Palmkernpräparate ganz besonders lang extrahiert, und zwar neun bis zehn Stunden. Diese Ausnahme wurde nicht etwa durch einen besonders hohen Fettgehalt bedingt, sondern durch den Umstand, dafs bei der normalen Extraktionsdauer nicht alles Fett gewonnen wurde, und deshalb eine Verlängerung derselben auf neun bis zehn Stunden notwendig war. Die Nachextraktion lieferte in der Regel einen Mehrgehalt an Fett, der die erlaubte Fehlergrenze bedeutend überstieg. Es zeigt nur das Palmkernmehl dieses Verhalten in diesem Mafse. denn die Annahme, dafs die anderen Futtermittel in derselben Weise bei ausgedehnterer Extraktionszeit ihren Fettgehalt erhöhen würden, fand durch den Versuch keine volle Bestätigung. Eine kleine Zunahme konnte nicht geleugnet werden, doch überschritt dieselbe die erlaubte Fehlergrenze nur unwesentlich.

Diese Differenzen werden bei dem Palmkernmehl um so fühlbarer, je geringer der Fettgehalt ist, sie würde aber trotzdem nicht die Bedeutung haben, wenn nicht gerade heutzutage die entfetteten Palmkernmehle, wie sie z. B. NOBLÉ und THÖRL in den Handel bringen, eine grofse Verbreitung gefunden hätten. Bei einem durchschnittlichen Fettgehalt von 3—5 p. c. war ein Mehlgehalt 0,7—1,0 p. c. nicht zu vernachlässigen.

Dieses Verhalten des Palmkernmehls liefs eine zweifache Erklärung zu. Entweder waren die nachextrahierten Produkte gar keine Fette, oder das Fett liefs sich besonders schwer extrahieren.

Die bei der Nachextraktion gesammelten Produkte gaben nur eine spärliche Ausbeute; das Material war daher nicht ausreichend, um die entscheidenden Verseifungsversuche anzustellen, trotzdem liefsen Farbe, Aussehen, Geruch, Schmelz- und Erstarrungspunkt darüber keinen Zweifel mehr aufkommen, dafs man es hier mit dem Palmkernfett zu thun habe, und dafs weder Wachsarten noch Zersetzungsprodukte das Plus am Fettgehalte lieferten.

Es blieb also nur noch die zweite Annahme übrig, dafs die Palmkerne, welche eine sehr harte, hornartige Schale besitzen, das Fett so fest in ihre Zellen einschliefsen, dafs es dem Äther nur schwer zugänglich ist, und aus diesem Grunde eine aufsergewöhnlich lange Zeit zum vollständigen Extrahieren notwendig ist. Die Vermutung lag daher nahe, dafs bei einer sorgfältigeren mechanischen Zerkleinerung des Mehles das Fett besser blofs gelegt und deshalb leichter extrahiert werden würde.

Zu diesem Zwecke wurden sämtliche zu untersuchende Palmkernpräparate so zurecht gemacht, wie es bei den anderen Futtermitteln auch üblich ist, während ein anderer Teil auf der „DREEF'schen Mühle" zu einem staubfeinen Mehle vermahlen wurde. Diese verschieden feinen Proben wurden nun auf oben beschriebene Weise extrahiert, und zwar unter genau denselben Bedingungen je 4 und je $8^1/_2$—9 Stunden.

Die Resultate des Vf's. überstiegen die gemachte Annahme so bedeutend, dafs er es für geraten hielt, sie zu veröffentlichen, um, wenn irgend möglich, dem Palmkernöle die gebührende Gerechtigkeit zukommen zu lassen.

Palmkernmehl	bei 4 Stdn.	bei 8—9 Stdn.	
I. Grob	1,45 p. c.	2,05 p. c.	1,69 p. c. Differenz
I. Fein	3,58 „	3,74 „	
II. Grob	4,47 „	5,13 „	1,12 „
II. Fein	6,09 „	6,25 „	
III. Grob	6,44 „	7,12 „	2,86 „
III. Fein	9,90 „	9,98 „	
IV. Grob	8,45 „		2,76 „
IV. Fein	11,30 „		

		Kontrolle.				
Palmkernmehl		bei 4 Stdn.		bei 8—9 Stdn.		
V.	Grob	8,54	„	8,52	„	2,36 „
	Fein	10,84	„	10,88	„	
		Kontrolle.				
VI.	Grob	7,28	„	7,62	„	2,49 „
	Fein	10,66	„	10,11	„	

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich:

1. Dafs die Extraktion der feinen Substanz bereits nach vier Stunden mehr giebt, als die Extraktion der groben bei neun Stunden.

2. Dafs die Nachextraktion der feinen Substanz eine verschwindend kleine ist.

3. Dafs die fein gemahlenen Palmkernmehle, wie überhaupt die Palmkernpräparate, nicht länger extrahiert zu werden brauchen, als jedes andere Futtermittel.

4. Dafs man bis jetzt in den meisten Fällen für den Fettgehalt der Palmkernöle zu niedrige Zahlen gefunden hat, die nach oben angeführten Daten im ungünstigsten Falle 2,86 p. c. betrugen.

Ein Parallelversuch mit anderen festen Mehlen, wie z. B. dem Erdnufskuchenmehle, gab keine Differenz zwischen der feinen und der groben Substanz.

Auf grund vorliegender Untersuchung werden in der Versuchsstation Halle sämtliche Palmkernmehle in staubfeinem Zustande extrahiert, und zwar nicht länger als $3^1/_2$—4 St. Es mag noch bemerkt werden, dafs sowohl in der groben als in der feinen Substanz die Wasserbestimmung gemacht werden mufs, weil sich der Wassergehalt beim Mahlen in in der DREEF'schen Mühle oft verändert. (Landw. Versuchsst. 1—6. Auf. Juli. Halle.)

G. Heppe, *Nachweisung der Verfälschung von Citronenöl durch Terpentinöl.* Hierzu dient Kupferbutyrat, mittels dessen man selbst sehr kleine Mengen von Terpentinöl im Citronenöl entdecken kann. Das Verfahren ist um so wertvoller, als der Unterschied zwischen verfälschtem und unverfälschtem Öl so scharf ist, dafs ein reines Normalöl zum Vergleiche gar nicht nötig ist, wenn man nur die im Nachstehenden angegebene Temperaturgrenze nicht überschreitet. Man erhitzt in einem vollständig ausgetrockneten Probierglaschen das zu prüfende Citronenöl mit einer geringen Menge (soviel wie ein Stecknadelknopf) Kupferbutyrat in einem Sandbade langsam auf ca. 170° C., läfst aber die Temperatur nicht über 180° C. steigen. War das Citronenöl rein, so löst sich das Kupfersalz klar auf und färbt das Öl grün. Enthielt dagegen das Citronenöl Terpentinöl, so trübt sich bei dieser Temperatur das Öl, wird gelb, und es scheidet sich rotgelbes Kupferoxydul ab. Der Unterschied zwischen dem reinen und dem gefälschten Öl ist nicht blos in der Wärme, sondern auch nach dem Erkalten so grofs, dafs ihn selbst ein mit chemischen Arbeiten ganz Ungeübter sofort erkennt. Das gefälschte Öl ist gelb, das reine grün und klar. Hatte man jedoch etwas zu viel buttersaures Kupferoxyd genommen, so ist, wenn auch Terpentinöl vorhanden war, das Öl nach dem Erkalten grün; der gelbe Niederschlag unterscheidet es aber sofort vom reinen Öle. Das Kupferbutyrat mufs trocken und zu Pulver zerrieben sein. Die Temperatur über 180° zu steigern, ist nicht nur nicht nötig, sondern auch nicht ratsam, weil bei höherer Temperatur auch das reine Öl Veränderung erleidet, obschon auch in diesem Falle ein Unterschied zwischen dem gefälschten Öl zu bemerken, der allerdings nicht so bedeutend ist, wie bei Temperaturen zwischen 170—180° C. Höchst wahrscheinlich eignet sich die Probe auch für Bergamottenöl und Pomeranzenöl. (Chem.-techn. Central-Anz. **3.** 371).

A. Hilger, *Zur Verfälschung der Gewürze.* Als Beimengungen der gemahlenen *Pfeffersorten* wurden vom Vf. beobachtet: Santelholz, gemahlenes Holz von der verschiedensten Abstammung, spanischer Pfeffer, Palmkernmehl, gemahlene Eicheln, Mehl (Leguminosen-Roggenmehl); manche Pfefferproben zeigten einen Gehalt an Mineralbestandteilen bis 15 p. c. (?). Der sogen. *Pfefferbruch* besteht vielfach aus Pfefferschalen, Palmkernmehl als Hauptbestandteile mit wenig Pfefferpulver, etwas spanischem Pfeffer etc.

Bei den gemahlenen *Zimmtsorten* ist es vorzüglich der Mehlzusatz, der immer wieder vorkommt, bei den Gewürznelken spielen die entölte Ware, auch die sogen. Nelkenstiele (die Blütenstiele) eine Rolle. — Reine Ceylonzimmtsorten, direkt aus England bezogen, zeigten einen Gehalt an Mineralbestandteilen von 3, 4—4,7 p. c. (fünf Sorten). (Corr. d. freien Verein. d. bayer. Vertreter d. angew. Chem. 1885. Nr. 3. 18—19. März).

R. Kayser, *Über den Nachweis eines Süfsholzzusatzes zum Biere.* Ein Liter Bier wird im Dampfbade auf die Hälfte eingedunstet, nach dem Erkalten mit einer konzen-

trierten Bleizuckerlösung versetzt, und nach 12—24stündigem Stehen filtriert. Der Niederschlag wird solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat durch Schwefelsäure nur noch schwach getrübt wird, und darauf in einen Kochkolben gespült und zwar so, dafs das Ganze etwa 300—400 ccm beträgt. Man erhitzt dann während einer Stunde im Dampfbade und leitet in die noch heifse Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur völligen Zerlegung der Bleiverbindung ein. Alsdann läfst man *völlig erkalten*, während welcher Zeit man mehrere Male tüchtig schüttelt, bringt dann den Niederschlag von Schwefelblei auf ein Faltenfilter und wäscht so lange aus, bis das Filtrat frei von Schwefelwasserstoff ist. Das auf dem Filter verbleibende Schwefelblei enthält die Glycyrrhizinsäure des Süfsholzes. Das Schwefelblei wird mit 150—200 ccm 50prozentigen Weingeistes zum Sieden erhitzt und der Auszug filtriert. Das Filtrat dunstet man auf einige Kubikzentimeter ein, versetzt mit einigen Tropfen verdünnter Ammoniakflüssigkeit, dampft dann zur Trockne und nimmt den Rückstand mit 2—3 ccm Wasser auf; darauf filtriert man durch ein kleines Faltenfilter. Das Filtrat besitzt, selbst wenn weniger als 1 g Süfsholz auf 1 l Bier verwendet worden war, den *charakteristischen süfsen Geschmack des Süfsholzes*, mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert und einige Minuten im Proberöhrchen im Wasserbade erhitzt, tritt *eine braune flockigharzige Ausscheidung (Glycyrrhetin)* auf, das Filtrat hiervon reduziert FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen (Glycyrrhizinzucker?). Bier ohne Süfsholz giebt in gleicher Weise behandelt, einen Rückstand, der keinen oder einen nur schwach bitterlichen Geschmack besitzt, die Behandlung mit Salzsäure giebt keine oder nur eine weifsliche Trübung. (Corr. d. freien Verein. bayer. Vertreter d. angew. Chem. 1885. Nr. 3. 17—18. März. Nürnberg.)

Kleine Mitteilungen.

Elektrolytische Goldextraktion nach Henry R. Cassel, mitgeteilt von C. ERNST. (Schlufs.) Die Schwierigkeit der kompleten Oxydation setzt aber der ökonomischen Behandlung mancher dieser Erze ein unübersteigliches Hindernis entgegen und diesem Umstande ist es vornehmlich zuzuschreiben, dafs grofse Vorräte an Rückständen goldführender Pyrite allenthalben zerstreut liegen und zahllose arme Kieslagerstätten bisher unbebaut verblieben.

Die von BECQUEREL und anderen aufgestellte Theorie von der Entstehung der Gänge unter der Einwirkung von Meerwasser und elektrochemischen Kräften, führte nun auf die Idee, die Elektrizität auch zur Extraktion des Goldes aus seinen Erzen zu verwenden.

Am versprechendsten erschien es, Chlor in statu nascendi, wie es bei der Dekomposition von Chlornatrium (Kochsalz) durch die Elektrolyse entsteht, zu benützen, wobei das Chlor am positiven Pole oder der Anode abgegeben wird, welches, wenn das Terminal Gold ist, dieses sofort in Goldchlorid verwandelt, das in die Lösung übergeht.

Die Versuche ergaben in der That, dafs das entbundene Chlor am positiven Pole eine kräftige Wahlverwandschaft zum Golde besitze, dafs es sich mit diesem rasch verbinde, während es für die übrigen vorhandenen Metalle, wie Antimon, Arsen etc. weniger Affinität zeigt. Allein bei fortgesetzten Versuchen fand man, dafs eine zweite Reaktion eintrete, indem sich Hydrochlorsäure und unterchlorige Säure entwickelt, von welchen die erstere das stets vorhandene Eisen angriff, und, indem es ein Protosalz desselben bildet, das Gold eben so rasch präzipitiert, als es durch das Chlor in Lösung gebracht worden war. Dies war denn auch das Hindernis, welches die Metallurgen nicht zu beseitigen wufsten, nachdem es ihnen gelungen war, alles im Erze enthaltene Gold erfolgreich aufzulösen.

Henry R. CASSEL in New-York war es nun vorbehalten, diese letzte Schranke fallen zu machen und ein elektrolytisches Verfahren aufzufinden, durch welches es möglich ist, sonst schwer zu verarbeitende Golderze erfolgreich und ökonomisch zu Gute zu bringen, indem es ihm gelang, die Eisenverbindungen, welche in solchen Erzen stets vorhanden sind, in ungelöstem Zustande zu erhalten und dadurch zu verhindern, dafs sie eine Einwirkung auf die Goldlösung ausüben. Dies geschieht durch die Anwendung von gelöschtem Kalk, welcher der Mischung von gepochtem Erze und Kochsalz beigemengt, sich sofort mit jeder Spur freiwerdender Hydrochlorsäure im Augenblicke ihrer Entstehung verbindet. Es bildet sich salzsaurer Kalk, welcher, indem er durch die Wirkung des vorhandenen Wassers zersetzt wird, wieder Chlor für das Gold liefert. Die Restprodukte der Reaktion sind: Chlornatrium in Überschufs, Chlorcalcium, Goldchlorid und unzersetzte Gangmasse an der Anode und, wenn die Pole durch ein poröses Diaphragma getrennt sind, Chlornatrium und Natriumhydrat an der Kathode.

Der Apparat, in welchem die Extraktion bewerkstelligt wird, ist wie folgt konstruiert:

Ein Cylinder von entsprechender Gröfse dreht sich in einer hölzernen Wasserkufe; er ist elektrisch, von der Kufe isoliert, mit Ausnahme der Oberfläche, welche aus porösem Material besteht und dem elektrischen Strom durchzudringen gestattet, wenn der Apparat bis zur bestimmten Höhe mit einer gesättigten Salzlösung gefüllt und mit der Elektrizitätsquelle in Verbindung gesetzt ist. Das Innere der Trommel bildet die positive Abteilung oder die Anode, die Kufe, welche ein Bündel Kupferblech enthält, die negative Elektrode oder die Kathode.

Der Leitungsdraht geht durch die Welle der Trommel und teilt sich im Innern derselben nach einer Anzahl starker Kohlenstäbe oder Bündel von Kohlenstäben, welche einige Zoll von der porösen Umhüllung befestigt sind und von einem Ende des Cylinders zum anderen reichen, wobei die metallischen Verbindungsstücke gut isoliert sein müssen, um Korrosionen oder Unterbrechungen des Stromes vorzubeugen. Wenn die Kufe und die Trommel mit Salzlösung gefüllt sind und der Strom eindringt, ist ein vollkommener Stromkreis hergestellt und die Elektrolyse tritt in Wirkung; Chlor wird im Innern entwickelt und Wasserstoff (aus dem Wasser) wird durch das Kupfer in der Kufe frei, in welcher sich auch Natriumhydrat in Lösung ansammelt.

Das zu behandelnde Golderz wird mittels eines Trichters durch eine Öffnung in die Trommel geschüttet und diese (je nach der Erzmenge und dem verfügbaren Dynamo) mit ca. zehn Umdrehungen in der Minute bewegt. Das Erz wird auf diese Weise gut durchgeschüttelt, fällt fortwährend auf die die Anode bildenden Kohlenpole, an welchen das frei werdende Chlor entbunden und wodurch jene innige Berührung herbeigeführt wird, welche die früheren Experimentatoren nicht zu erzielen verstanden.

Nach etwa einer Stunde wird die Drehung der Trommel eingestellt, eine entsprechende Menge von gelöschtem Kalk dem darin enthaltenen Magma beigefügt und die Drehung wieder aufgenommen. Das Eisen, welches durch die Reaktion der Salzsäure und anderer Säuren in Lösung gegangen war, wird nun gefällt und die Entbindung von Chlor geht von neuem vor sich, indem der Bildung von freier Säure durch die Anwesenheit des alkalischen Kalkes ein Ziel gesetzt wird.

Das Gold ist nun gelöst und verharrt in diesem Zustande, so lange das Magma alkalinisch bleibt, ein Umstand, der ernst beachtet werden mufs, weil anderenfalls das Gold gefällt wird. Die Goldextraktion ist nach etwa vier Stunden beendet, worauf die klare Lösung durch Dekantation oder Filtration abgehoben und das Gold mittels Eisens oder eines anderen geeigneten Fällmittels präzipitiert, auf einem Filter gesammelt und geschmolzen werden kann.

Wird zur Hülle der Trommel Schlackenwolle oder Asbestzeug gewählt, durch welche die Lösung leicht filtriert, ohne fremde Substanzen mitzureifsen, so wird das Gold in der Kufe am negativen Pole durch die Kupferplatten als schwarzes Pulver in metallischem Zustande niedergeschlagen und kann sofort gesammelt und geschmolzen werden.

Die letztere Methode wurde als die praktisch zweckmäfsigere anerkannt, weil dadurch die Behandlung grofser Lösungsmengen und demzufolge ein gröfserer Kostenaufwand vermieden wird, wenngleich das Gold hierbei etwas durch Kupfer und den durch das Filter gedrungenen Schlamm verunreinigt wird, von dem es jedoch im Tiegel leicht wieder befreit werden kann.

Eine Anzahl solcher Trommeln von 4 Fufs Diameter und 3 Fufs Länge kann durch eine Dynamomaschine bedient werden, deren Stärke dem elektrischen Widerstande der Trommeln und der enthaltenen Lösung angepafst sein mufs.

Die zuletzt im grofsen angeführten Experimente haben den Widerstand von $^1/_{10}$ Ohm pro Trommel ergeben; dieser wurde durch Vergröfserung der Oberfläche der Kohlenelektroden auf die Hälfte vermindert. Hiernach hat man gefunden, dafs eine Dynamo von 4500 Watts, das 6 HP erfordert, ausreicht, um 10 Tons Erz in 24 Stunden zu behandeln. Die Kosten belaufen sich hierbei:

Maschinenkraft à 2 pence pro Stunde und Pferdekraft	Pfd. Sterl.	1.	4,0
Arbeit und Aufsicht	„	2.	10,0
Abnutzung der Maschinerie	„	—.	5,0
Salz und Kalk	„	—.	10,0
Interessen von Pfd. Sterl. 500 Anlagskosten	„	—.	1,0
Kosten der Behandlung von 10 Tons	Pfd. Sterl.	4.	10,0,

d. i. 9 sh. (ungefähr fl. 5,60 öst. W.), und wenn Wasserkraft zur Verfügung steht, 6½ sh. (ca. fl. 4 öst. W.) pro Tonne.

Die Untersuchung der Rückstände von umfassenden Versuchen, die mit sehr hartnäckigen und komplizierten Erzen abgeführt worden waren, soll im höchsten Grade befriedigende Resultate ergeben, d. h. gezeigt haben, dafs alles nachweisbare Gold extrahiert worden.

H. R. Cassel will, wie er versicherte, auf seiner Reise die Überzeugung gewonnen haben, dafs sich seine Methode für eine gewisse Gattung Erze des Siebenbürger Golddistriktes vorzüglich eigne; er beabsichtigt, dies demnächst durch Versuche im grofsen Mafsstabe an Ort und Stelle zu erweisen. (Österr. Ztschr. f. B.- u. H.-W.; Ztschr. f. Elektrotecknik 3. 346—48.)

Entphosphorung des Roheisens, von C. H. W. Höpfner. Die mikroskopische Untersuchung der Gesteinsarten hat gezeigt, dafs es in ihnen immer die Kalkerde ist, welche die Phosphorsäure bindet. Weiter hat sich ergeben, dafs es auch bei der Entphosphorung des Eisens der Kalk ist, der die Phosphorsäure am leichtesten bindet. Der phosphorsaure Kalk ist ein Mineral, welches in der geschmolzenen Masse unlöslich ist. Die mineralische Ausscheidung in den Silicatgesteinen beginnt immer mit der des phosphorsauren Kalkes, gleichgültig, ob das Silicat eine saure oder basische Zusammensetzung hat. Eisenoxyd und Thonerde zeigen bei hohen Temperaturen keine Verwandtschaft zu Phosphorsäure, auch Magnesia geht lieber zur Kieselsäure.

Auf diese Thatsachen hat der Erf. folgende Methode der Entphosphorung begründet: Ein Schachtofen, dessen Futter sauer oder basisch sein kann, wird locker gefüllt mit Bruchstücken von Kalkstein oder kalkreichen Ziegeln, denen Stücke von Eisen- und Manganoxyd beigemischt werden können. Am unteren Ende dieses Ofens ist eine Öffnung zum Abstechen, eine andere zum Einblasen von Wind vorhanden. Nachdem der Inhalt des Ofens durch stark erhitzte Luft zum Weifsglühen gebracht ist, läfst man das flüssige Roheisen kontinuierlich von oben in den nun als Filter dienenden gefüllten Schachtofen hineinfliefsen. Silicium und Kohlenstoff, zuletzt auch Phosphor, werden durch die Oxyde des Eisens und Mangans, resp. den zugeführten Wind oxydiert, und die Phosphorsäure wird durch den Kalk sofort absorbiert. Bei Anwendung von viel Eisenstein oder gar Braunstein im Kalkfilter kann das Einblasen von Luft entbehrt werden. Die Entphosphorung kann auch so ausgeführt werden, dafs das Roheisen erst in einer sauren Birne stark überblasen und dann erst durch Filtration über Kalkstein vom Phosphor befreit wird. Der Zusatz von Eisenstein und das Einblasen von Luft kann dann fortfallen. (D. P.)

Petroleumproduktion Amerikas. Nach dem Jahresberichte der Newyorker Petroleum- und Aktienbörse betrug die Ausbeute an Petroleum in Amerika seit seiner Erschliefsung im J. 1859 bis zum Jahre 1884 incl. im ganzen 265 551 828 Fafs. Es wurden gewonnen:

1859	82 000 Fafs	1872	6 531 675 Fafs
1860	500 000	1873	7 878 629
1861	2 113 000	1874	10 950 730
1862	3 056 000	1875	8 787 506
1863	2 611 000	1876	9 175 906
1864	2 116 000	1877	13 940 171
1865	2 497 000	1878	15 764 462
1866	3 597 000	1879	19 741 661
1867	3 347 000	1880	26 562 000
1868	3 583 176	1881	28 447 115
1869	4 210 720	1882	31 959 165
1870	5 673 195	1883	24 090 000
1871	5 715 900	1884	23 520 817

(Gemeinnützige Wochenschrift **35**. 133.)

Zollamtl. Verfahren bei der Untersuchung von gefärbten und ungefärbten Wollgarnen. Zum Zweck der Unterscheidung des gefärbten von dem ungefärbten Wollgarn ist seitens der Zollrevisionsbeamten bisher ein Verfahren in Anwendung gekommen, welches die kgl. technische Deputation für Gewerbe in Berlin empfohlen hatte und darin bestand, dafs das schwarze Garn mit Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure oder Auflösung von Oxalsäure übergossen und zur Unterstützung der Wirkung gelinde erwärmt wurde. War das Garn wirklich schwarz gefärbt, so mufste sich die Farbe hierdurch in rot umwandeln, wenn sie mit Eisenbeize, Gerb- oder Gallussäure dargestellt war. Wenn es vorkam, dafs das Schwarz einen blauen Grund hatte, so wurde das Garn mit Salpetersäure benetzt, zwischen Papier gelegt und mit einer heifsen Platte geglättet; dann mufste es statt rot, schön gelb erscheinen. Sollte das schwarze Garn von Wolle herrühren, welche von Natur schwarz und durch abgezogene Bläue oder durch Indigkarmin geschönt worden war, so wurde eine Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron angewandt, welche den Indigo abzog. Schwarze Wollgarne, welche diesen Agenzien widerstanden, also weder rot gefärbt wurden, wenn Säuren auf sie einwirkten, noch gelb erschienen, wenn sie mit Salpetersäure befeuchtet, trockner Hitze ausgesetzt wurden, noch an eine Lösung von kohlensaurem Natron Indigkarmin abtraten, wodurch letztere sich blau färbte, solche schwarze Garne wurden stets für naturfarbig gehalten. In betreff der braunen Garne war eine mikroskopische Untersuchung ausreichend, um naturfarbige Wollgarne von gefärbten dadurch zu unterscheiden, das erstere durch und durch eine gelbbraune Färbung zeigen, letztere aber nur peripherisch, mit einer färbigen Decke überzogen, erscheinen. Es sind Zweifel darüber entstanden, ob das zur Unterscheidung gefärbter und ungefärbter Wollen oben beschriebene Verfahren, welches im wesentlichen in der Reaktion von Salzsäure auf jene Stoffe beruht, noch jetzt als zuverlässig anzusehen sei, indem Schoddygarne von augenscheinlicher Färbung vorgekommen sind, gegen welche dieses Mittel sich

unempfindlich gezeigt hat. Die kgl. technische Deputation für Gewerbe zu Berlin hat sich darauf zu dieser Frage gutachtlich geäufsert. Dieselbe erkennt an, dafs die Industrie der Farbenbereitung, sowie des Färbens von rohen Spinnstoffen, von Garnen und Geweben in den letzten zwei Dezennien durch Herstellung und Einführung neuer Pigmente eine so erhebliche Veränderung erfahren habe, dafs dieselbe für einzelne Spezialzweige als eine Umgestaltung hingestellt werden könnte. Demzufolge seien auch die früher bei der geringeren Anzahl der Farben angewendeten Prüfungsmittel zur Zeit nicht mehr als durchweg ausreichend zu erachten und müsse anerkannt werden, dafs die durch manche der neueren Pigmente bewirkte Färbung nicht immer mit Sicherheit durch das in Frage stehende obige Verfahren erkannt werden könne, indem nicht in allen Fällen die Salzsäure den Farbstoff aufnehme. Die Frage, ob nicht ein anderes, auch zugleich die neueren Farbstoffe treffendes einfaches Prüfungsmittel bezeichnet werden könne, hat die kgl. technische Deputation in Berlin, nachdem eine eingehende Erörterung mit erfahrenen Industriellen stattgefunden hat, positiv verneint. Demnach sind die Untersuchungen der Zollrevisionsbeamten in dieser Beziehung für die Folge häufig als unzureichend anzusehen, was im Hinblick auf die grofsen Unterschiede zwischen den Zollsätzen für gefärbtes und ungefärbtes Wollgarn von 3 auf 24, von 8 auf 10 und von 12 auf 24 M für 100 kg, je nachdem dubliertes ungefärbtes oder gefärbtes Genappes-, Mohair- und Alpakkagarn, oder aber anderes einfaches, rohes und dubliertes rohes, oder endlich einfaches gefärbtes oder dubliertes und drei- und mehrfach gezwirntes gefärbtes Wollengarn zur Verzollung kommt, wichtig genug ist, um leider zu manchen Weiterungen bei der Abfertigung zu führen. Wenn auch die kgl. technische Deputation in ihrem Gutachten noch bemerkt hat, dafs in sehr vielen Fällen das bisherige Verfahren ein gutes Resultat ergeben, und dafs recht oft der Augenschein, resp. unter Beihilfe des Mikroskops, die Prüfung ermögliche, so wird doch in Zweifelsfällen immer die Prüfung durch wirkliche Sachverständige einzutreten haben. In diesem Sinne sind auch die sämtlichen Zollbehörden instruiert und beauftragt worden, erforderlichenfalls den Beirat Sachverständiger, event. auf Staatskosten, heranzuziehen. (D. Ind.-Ztg. **26**. 183.)

Inhalt: Bensemann, R., Kakao- u. Schokoladenanalysen 634. — Chastaing, Einwirkung von Chlor und Jod auf Pilocarpin 625. — Divers, E., und M. Shimosé, Methode zur quantit. Trennung von Tellur und Selen 634. — Ernst, C., Elektrolytische Goldextraktion nach Henry R. Cassel 637. — Gautier, A., Beobachtungen über die Konstitution der Eiweifskörper und ihre Umwandlung 629. — Harnack, E., Ein basischer Begleiter des Pilocarpins in den Jaborandiblättern 628. — Hoppe, G., Nachweisung der Verfälschung von Citronenöl durch Terpentinöl 636. — Herrmann, P., und B. Tollens, Analytische Bestimmung des Zuckers in der Rübe 633. — Hesse, O., Beitrag zur Kenntnis des aus Chinarinden darstellbaren Fettes oder Wachses 632. — Hilger, A., Verfälschung der Gewürze 636. — Höpfner, C. H. W., Entphosphorung des Roheisens 639. — Horsley, J., Verfahren zur Unterscheidung zwischen Kunstbutter (Butterin) und echter Butter 634. — Hunt, B., Bestimmung von Tannin 632. — Kayser, R., Nachweis eines Süfsholzzusatzes zum Biere 636. — Klinger, R., Analyse des Honigs 634. — Lafon, Ph., Einwirk. der Selenate und Selenite auf die Alkaloide. Neue Reaktion des Codeins 626; Neue Reaktion des Digitalins 629. — Petroleumproduktion Amerikas 639. — Reicher, L. Th., Geschwindigkeit der Verseifung 629. — Schlagdenhauffen und Garnier, Arsen im Boden der Begräbnisstätten in toxikologischer Hinsicht 633. — Sebelien, J., Kenntnis der Eiweifskörper der Kuhmilch 627. — Tanret, C., Bildung von Alkaloiden durch Einwirkung von Ammoniak auf Glykose 625. — Weiss, G., Jodanalyse 634. — v. Willm, Fettbestimmung in den Palmkernmehlen 634. — Zollamtliches Verfahren bei der Untersuchung von gefärbten und ungefärbten Wollgarnen 639.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 1—7 ist erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 35. **Chemisches** 2. Septemb. 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Carnelley und **James Schlerschmann**, *Über den Einfluſs von Zug auf die chemische Wirkung.* Von vorn herein erscheint es nicht unmöglich, daſs durch den Zug die chemische Wirkung in gewisser Weise gesteigert werden kann, da es ganz denkbar ist, daſs eine Bedingung, durch welche die Anziehung der Moleküle verringert wird, die chemische Einwirkung erleichtere. Es wurden zwei Versuchsreihen mit Metalldrähten ausgeführt.

Bei der ersten Reihe wurde ein Kupferdraht drei Stunden lang der Einwirkung von 100 ccm einer zehnprozentigen Lösung von Ammoniumchlorid ausgesetzt. Dann wurde derselbe Draht durch ein Gewicht von 2 Pfd. und bei einem dritten Versuche von einem Gewichte von 28 Pfd. gezogen. Man bestimmte die Menge des durch die Flüssigkeit gelösten Kupfers kolorimetrisch mit Kaliumferrocyanid.

Bei der zweiten Versuchsreihe wendete man einen Eisendraht an, auf den man verdünnte Schwefelsäure (1 : 25) einwirken lieſs. Der Draht wurde durch 2 Pfd., resp. 56 Pfd. gezogen. In allen Fällen betrug die Menge des gelösten Metalles die gleiche. Es konnte also keine nachweisbare Einwirkung des Zuges auf die chemische Reaktion nachgewiesen werden. (Chem. N. **52**. 6—7. 3. Juli. [18. Juni.] London, Chem. Soc.)

William Ramsay, *Über die Nichtexistena des Salpetrigsäureanhydrides im gasförmigen Zustande.* Auf LUNGE's Kritik über eine neuere Arbeit, welche der Vf. in Gemeinschaft mit CUNDALL ausgeführt hatte (S. 474) bemerkt jener, daſs LUNGE's Beweis für die Existenz des gasförmigen Salpetrigsäureanhydrids die Gegenwart von Schwefelsäure voraussetzt, und daſs überdies das Verhalten von LUNGE's Salpetrigsäureanhydrid, welches dieser selbst als einen Körper, welcher wenigstens teilweise der Dissociation fähig ist, bezeichnet, ein eigentümliches genannt werden muſs, insofern seine Dissociation durch Erhöhung der Temperatur nicht zunimmt. Der Vf. beschreibt sodann seine Versuche, welche beweisen, daſs beim Mischen von gasförmigem Stickstoffdioxyd mit Stickoxyd keine wahrnehmbare Verminderung eintritt, woraus zu schlieſsen ist, daſs eine Reaktion zwischen beiden nicht stattfindet, so lange sie gasförmig sind. Kühlt man aber die Mischung ab, so wird eine dunkelblaue Flüssigkeit kondensiert, welche zweifellos eine Mischung von flüssigem Salpetrigsäureanhydrid mit flüssigem Stickstoffdioxyd ist; hiernach ist anzunehmen, daſs in flüssigem Zustande eine Reaktion möglich ist. (Chem. N. **52**. 7. 3. Juli. [18. Juni.] London, Chem. Soc.)

Edward Divers und **Tamemasa Haga**, *Über das Verhalten von Zinnchlorür zu Stickoxyd und Salpetersäure.* Gegenüber den bisherigen Annahmen wird von den Vffn. gezeigt, 1. daſs Zinn und Salzsäure weder Stickoxyd, noch Salpetersäure in Ammoniak umwandelt; 2. daſs Zinnchlorür kein Ammoniak aus beiden bildet, wenigstens nicht unter 100°; 3. daſs Hydroxylamin weder durch Zinn und Salzsäure, noch durch Zinnchlorür und Salzsäure in Ammoniak umgewandelt wird, und zwar weder in der Kälte, noch in der Wärme.

Dagegen entsteht Ammoniak, wenn Stickoxyd mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von Sauerstoff behandelt wird. Die Angabe früherer Forscher, daſs Ammoniak aus Stickoxyd unter den genannten Umständen entsteht, muſs auf mangelhaften Abschluſs der Luft und auf unvollkommene Reinigung des angewendeten Stickoxydes zurückgeführt werden.

Bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf Stickoxyd wird neben Hydroxylamin etwas Stickstoff abgeschieden. Sonderbarer Weise findet bei 100° keine Einwirkung von Zinnchlorür auf Stickoxyd statt. Bei gewöhnlicher Temperatur wird wahrscheinlich zuerst eine unbeständige Verbindung gebildet, wie $Cl_3Sn(ON:SnCl_2)_2$, und diese giebt, indem sie sich mit Salzsäure zersetzt, Zinnchlorid und Hydroxylammoniumchlorid. Zinnchlorür wird durch Stickoxyd leicht, obgleich langsam, in Zinnchlorid umgewandelt.

Salpetersäure wirkt nur in starker salzsaurer Lösung auf Zinnchlorür ein, nicht aber in verdünnter Säure. Es scheint demnach Nitrosylchlorid und nicht Salpetersäure die Quelle des Hydroxylamins zu sein. Das Nitrosylchlorid wirkt auf Zinnchlorür sowie seine beiden Radikale. Diese Wirkung soll noch genauer untersucht werden, doch scheint jetzt schon soviel erwiesen, daſs, entsprechend der Ansicht von Divers, der Stickstoff in der Salpetersäure dreiwertig und nicht fünfwertig ist. (Chem. N. **52**. 8. 3. Juli. [18. Juni.] London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **47**. 623—30.)

Paul Jochum, *Über die Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons auf Metallsalze.* Versetzt man die kalt gesättigte Lösung des unterschwefligsauren Salzes mit Alkohol, so scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab, die an der Luft sich sehr bald unter Schwefelabscheidung zersetzt, mit 98prozentigem Alkohol aber zu einer Krystallmasse erstarrt. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $Na_2S_2O_3 + 3H_2O$ und unterscheidet sich von dem mit 5 aq krystallisierenden unterschwefligsauren Natron nur durch seine starke Zersetzlichkeit an feuchter Luft. Aus der zerflossenen Masse krystallisiert das gewöhnliche $Na_2S_2O_3 + 5aq$.

Setzt man *zu einer konzentrierten Lösung von Kupfersulfat* eine kalt gesättigte Lösung von Natriumhyposulfit, so erhält man eine Grünfärbung, die bei weiterem Zusatze des letzteren Salzes in eine Gelbfärbung übergeht und bei fortgesetztem Zusatze wasserhell wird. Da für die Darstellung der von Herschel, v. Hauer, Rammelsberg und Lenz beschriebenen Salze keine genaue Angaben gemacht werden, so schien es zunächst von Interesse, die bei den verschiedenen, sich durch die Färbung kundgebenden Stadien entstehenden Verbindungen zu isolieren.

Beim Zusatze von unterschwefligsaurem Natron zu einer konzentrierten Lösung von Kupfersulfat bis zur Grünfärbung scheidet sich nach kurzer Zeit ein intensiv gelbes Krystallpulver ab, welches auf der Luftpumpe abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Der Analyse zufolge kommt dem Salze die Zusammensetzung $5Cu_2S_2O_3 + 4Na_2S_2O_3 + 8aq$ zu; Lenz giebt dem auf dieselbe Weise erhaltenen Salze die Formel $2Na_2S_2O_3 + 3Cu_2S_2O_3 + 5aq$. Die Angaben, welche der letztere und Siewert über das Salz gemacht haben, stimmen im wesentlichen mit den Beobachtungen des Vf's. überein; nur löst sich nach den ersteren das Salz mit gelbbrauner Farbe in Ammoniak und giebt mit Schwefelammonium keine Fällung, was darauf hinweist, daſs das von beiden untersuchte Salz bereits zersetzt war. Bei dieser Zersetzung wird neben Kupfersulfid freier Schwefel entstehen, der bei Zusatz von Ammoniak die Bildung von Ammoniumsulfid veranlaſst. Die erhaltene gelbbraune Flüssigkeit ist entschieden nur durch suspendiertes Schwefelkupfer gefärbt. Man erhält jene Braunfällung auch, wenn man eine höchst verdünnte ammoniakalische Kupferoxydsalzlösung mit wenig Schwefelammonium versetzt. Das Schwefelkupfer befindet sich hier entschieden in dem von Spring (Ber. Chem. Ges. **16**. 1142) beschriebenen Colloidalzustande, denn bei Zusatz von ein wenig Säure schieden sich geringe Flocken Schwefelkupfer ab. Das obige Doppelsalz ist in Wasser und in Alkohol unlöslich, verwandelt sich beim Übergieſsen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure in eine weiſse Masse, die sich ohne Entwickelung von schwefliger Säure löst. Erst nach einigen Sekunden und beim Erhitzen tritt eine Zersetzung unter Entwicklung von schwefliger Säure, Abscheidung von Schwefel und Schwefelkupfer ein, wobei sich die Lösung färbt. Verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure verhalten sich ebenso, konzentrierte Schwefelsäure färbt die Verbindung dunkelbraun, Ammoniak löst das Salz zur wasserhellen Flüssigkeit auf.

Fährt man mit dem Zusatze von Natriumhyposulfit zur Kupfervitriollösung fort, bis die Gelbfärbung eingetreten ist, so erhält man nach 24stündigem Stehen der Lösung ein in Nadeln krystallisierendes gelbes Salz, welchem die Zusammensetzung: $5Cu_2S_2O_3 + 3Na_2S_2O_3 + 2Na_2SO_4 + aq$ zukommt. Bei sorgfältiger Beobachtung der bei dem Vermischen der Lösungen von Natriumhyposulfit und Kupfersulfat entstehenden Färbung bemerkt man das Entstehen eines fein verteilten braunen Niederschlages, der sofort wieder

verschwindet, in Wasser und Alkohol löslich ist und sich nicht isolieren liefs. Möglich ist, dafs dies das von HAUER beschriebene Cuprohyposulfit, $Cu_2S_2O_7 + 2aq$, ist.

Nach Zusatz von überschüssigem unterschwefligsauren Natron zu einer Lösung von Kupfersulfat resultiert eine farblose Flüssigkeit; wenn man diese der freiwilligen Krystallisation über Schwefelsäure oder Chlorcalcium überläfst, zersetzt sie sich bald unter Dunkelwerden; fällt man sie jedoch mit absolutem Alkohol, so erhält man eine ölige Flüssigkeit, die abgehoben und mit Alkohol überschichtet, zu einer wasserhellen Krystallmasse erstarrt, die sich ohne Zersetzung über Schwefelsäure trocknen läfst. Die Analyse führte zu der Formel $Cu_2S_2O_8 + 3Na_2S_2O_8 + 6aq$, ein Salz, welches bis auf den Wassergehalt mit dem von RAMMELSBERG (Poggend. Ann. **56.** 323) beschriebenen übereinstimmt. Es läfst sich aber vermuten, dafs, je nach Anwendung verschieden starken Alkohols, sich auch der Wassergehalt dieses Salzes ändern wird.

Wendet man statt des Kupferoxydes das *Chlorid* an, so ist es nicht möglich, gut charakterisierte Verbindungen, wie bei ersterem sich bei der Grün-, resp. Gelbfärbung ergaben, zu erhalten. Beim Mischen der Lösungen fällt sofort eine braune Verbindung aus, die jedenfalls mit der beim Kupfersulfat erwähnten identisch und ebenso wie diese sehr leicht zersetzbar und nicht zu isolieren ist. Fährt man mit dem Zusatze des Natriumhyposulfits fort, so färbt sich die fein verteilte braune Masse weifs und sinkt als zähe breiartige Masse, welche die empirische Zusammensetzung $Cu_4Na_6S_6O_{22}$ besitzt, zu Boden. Mit Wasser behandelt, zersetzt sich das Salz in der Kälte unter Abscheidung grofser, gelblichweifser Flocken, die schnell braun werden und Schwefelkupfer fallen lassen; in Ammoniak und Natriumhyposulfit ist das Salz leicht löslich.

Behandelt man diesen Niederschlag vor der Entfernung der Mutterlauge weiter mit Natriumhyposulfit, so erhält man eine gelbe Lösung, aus der sich bald reichlich eine gelbe Fällung abscheidet. Diese besitzt die Zusammensetzung $5Cu_2S_2O_8 + 4Na_2S_2O_8 + 6aq$ und unterscheidet sich bis auf den Wassergehalt von dem aus Kupfersulfat erhaltenen Körper in keiner Weise.

Bei weiterer Behandlung der gelb gefärbten Flüssigkeit mit dem Natriumhyposulfit bis zur Entfärbung wird dasselbe Salz erhalten, welches beim schwefelsauren Kupfer entstanden war.

Ein von freier Säure möglichst befreites Kupferchlorür, mit unterschwefligsaurem Natron behandelt, giebt eine gelbe Fällung, die sich im Überschusse des letzteren Salzes zuerst mit gelber Farbe löst, worauf wieder Entfärbung eintritt. Die Analyse des gelben Körpers ergab Zahlen, welche zur Zusammensetzung $Cu_2S_2O_8 + Na_2S_2O_8 + aq$ führten; das Salz ist amorph, unlöslich in Wasser und mit dem von RUSSEL (Chem. Ztg. **9.** 233) beschriebenen identisch. Aus der Lösung dieses Salzes in unterschwefligsaurem Natron bis zur Gelbfärbung krystallisieren gelb gefärbte Nadeln aus, welche jedoch noch Schwefelkupfer enthielten; eine Kupferbestimmung ergab 4,05 p. c. Cu. Überläfst man die Lösung nicht der freiwilligen Verdunstung, sondern fällt wieder mit Alkohol, so gewinnt man den in schwach gelben Nadeln krystallisierenden Körper $7Na_2S_2O_8 + 2Cu_2S_2O_8 + 12aq$, welcher sich in ganz verdünnter Salzsäure unter Grünfärbung, die bald einer Rotfärbung Platz macht, löst, wobei sich erst relativ langsam Schwefel und Kupfersulfid ausscheidet. Aus der Lösung, die resultiert, wenn man die eben erwähnte gelbe Lösung bis zum Farbloswerden mit Natriumhyposulfit versetzt, fällt Alkohol den Körper $7Na_2S_2O_8 + 2Cu_2S_2O_8 + 2aq$.

Setzt man zu einer klaren, ziemlich konzentrierten Lösung von *essigsaurem Blei* unterschwefligsaures Natron, solange noch ein Niederschlag entsteht, hinzu, so wird ein krystallinisches Pulver, welches Bleihyposulfit, PbS_2O_8 (RAMMELSBERG, POGG. Ann. **56.** 308. 311; LENZ, Liebig's Annal. **40.** 98) ist und sich durch seine Beständigkeit auszeichnet, gewonnen. Fährt man mit dem Zusatze von Natriumhyposulfit bis zum Wiederauflösen des zuerst entstandenen Niederschlages fort und fällt dann mit Alkohol, so entsteht die leicht zersetzliche Verbindung $5Na_2S_2O_8 + 2PbS_2O_8 + 60aq$ (?).

Fügt man zu einer konzentrierten Lösung von Natriumhyposulfit so lange Bleiacetat hinzu, als sich der entstandene Niederschlag noch auflöst, und fällt das Filtrat durch Alkohol, so gelangt man zu dem von LENZ beschriebenen Salze (Chem. Ztg. **9.** 233): $2Na_2S_2O_8 + PbS_2O_8$.

Salpetersaures Thalliumoxyd mit unterschwefligsaurem Natron gefällt, giebt das sehr beständige $Tl_2S_2O_8$; versetzt man die ziemlich konzentrierte Lösung des Thalliumnitrates so lange mit Natriumhyposulfit, bis sich das Thalliumhyposulfit wieder löst, so bilden sich in der Lösung nach einiger Zeit lange, weifse, seideglänzende Nadeln von der Zusammensetzung: $3Na_2S_2O_8 + 2Tl_2S_2O_8 + 8aq$ (vergl. WERTHER, Journ. prakt. Chem. **92.** 272.)

Essigsaures Kadmium mit einer konzentrierten Lösung von Natriumhyposulfit (2 Tle.

konz. Lösung des ersteren und 3 Tle. des letzteren) und darauf mit Alkohol versetzt, liefert eine dicke, ölige, hellgelbe Flüssigkeit, aus der über Schwefelsäure große, dünne, durchsichtige gelbe Tafeln krystallisieren, welche nach der Formel $3Na_2S_2O_3 + CdS_2O_3 + 16aq$ zusammengesetzt sind; das Salz ist sehr beständig.

Verfährt man beim Zusammenbringen von Natriumhyposulfit auf *Silberchlorid* genau nach der von LENZ (Liebig's Annal. **40**. 98) gegebenen Vorschrift und fällt die Lösung mit Alkohol, so bekommt man das Salz: $6Na_2S_2O_3 + Ag_2S_2O_3 + 21aq$, welches über Schwefelsäure 7 Mol. Krystallwasser abgiebt. Die beiden Salze lösen sich in Wasser und ihre Lösung läßt sich ohne Zersetzung bis zum Sieden erhitzen.

Bei der Einwirkung von Hyposulfit auf *Goldchlorid* wurde die Verbindung $6Na_2S_2O_3 + Au_2S_2O_3 + 10aq$ gewonnen, bei derjenigen auf *Platinchlorid* entstand das Salz: $6Na_2S_2O_3 + PtS_2O_3 + 19aq$; erstere krystallisiert in langen seideglänzenden, letzteres in gelben Nadeln. Auch gelang es, ein in orangefarbenen Nadeln krystallisierendes Salz von der Zusammensetzung $7Na_2S_2O_3 + 2PtS_2O_3 + 18aq$ darzustellen. Beim Übersättigen einer Lösung von Natriumhyposulfit mit Ammoniumplatinchlorid bildet sich schon die von SCHOTTLÄNDER erhaltene Verbindung $3Na_2S_2O_3 + PtS_2O_3 + 10aq$, bei der Krystallisation aus absolutem Alkohol aber das Salz $4Na_2S_2O_3 + PtS_2O_3 + 10aq$.

Aus gleichen Teilen *Zinksulfat* und Natriumhyposulfit (konzentrierte Lösungen) und Fällen mit absolutem Alkohol entstehen wasserhelle blätterige Krystalle von $Na_2S_2O_3 + 2ZnS_2O_3 + 23aq$, welche unter dem Exsikkator 7 Mol. Krystallwasser verlieren. Aus konzentrierten Lösungen von *Mangansulfat* und Natriumhyposulfit, und durch Fällen mit Alkohol und Äther resultiert die Verbindung $2Na_2S_2O_3 + M_2S_2O_3 + 16aq$ in kleinen, stahlblauen Krystallen, die sich leicht an der Luft unter Abscheidung von Mangansulfür zersetzen.

Mischt man konzentrierte Lösungen von Natriumhyposulfit und *Kobaltchlorür* zu gleichen Volumteilen und versetzt mit absolutem Alkohol, so erhält man kleine, dunkelblaue Krystalle quadratischer Struktur von der Zusammensetzung $5Na_2S_2O_3 + 2CoS_2O_3 + 25aq$, welche leicht verwittern und sich in Wasser zu einer rosa gefärbten Flüssigkeit lösen.

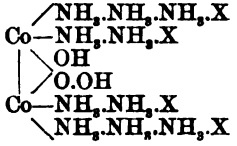
Eine konzentrierte ammoniakalische *Nickelchlorürlösung* mit Natriumhyposulfitlösung versetzt, mit Alkohol gefällt und die Fällung mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, liefert hellgrüne, durchsichtige Blättchen, welche analog dem Kobaltsalze zusammengesetzt sind, nämlich: $5Na_2S_2O_3 + 2NiS_2O_3 + 25aq$. (Inaug.-Dissert. 25. Juli. II. Chem. Lab. d. Univ. Berlin.)

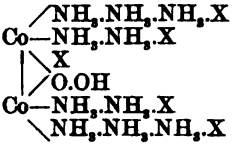
G. Vortmann, *Beiträge zur Kenntnis der Kobaltammoniumverbindungen.* Die *Oxykobaltiake* entstehen unmittelbar aus den Kobaltoxydulammoniakverbindungen durch Aufnahme von Wasser und Sauerstoff; sie zerfallen durch Hitze oder in ammoniakalischer Lösung in Oktaminsalze, welche durch Aufnahme von Ammoniak in Dekamin- und Luteokobaltsalze übergehen. Dem Zerfalle der Oxykobaltiake scheinen somit sämtliche Kobaltammoniumverbindungen ihre Entstehung zu verdanken. Die Oxykobaltiake geben 1. mit konzentrierten Säuren rot gefärbte saure Salze, von denen das saure Sulfat das beständigste ist; 2. mit verdünnten Säuren unter teilweiser Zersetzung grüne Salze, welche man sich als durch Wasseraustritt aus den sauren Oxykobaltiaksalzen entstanden denken kann *(Anhydrooxykobaltiake)*. Sowohl in den Oxykobaltiaken, als auch in den Anhydrooxykobaltiaken ist die Atomgruppe O(OH) anzunehmen; als Beweise für die Anwesenheit des Wasserstoffsuperoxydrestes können die Reduktionen des Kaliumpermanganates, Kaliumdichromates und Kaliumeisencyanids gelten. In den Anhydrooxykobaltiaksalzen sind die Säurereste nicht in gleicher Weise mit dem Oxykobaltammonium verbunden; von den fünf Säureresten befinden sich je zwei an gleichartigen Stellen, das fünfte Radikal scheint direkt mit dem Kobalt verbunden zu sein. Beim Erhitzen über 100° werden sämtliche Salze unter Abgabe von Ammoniak (Wasser und Hyperoxydsauerstoff) zersetzt; am beständigsten sind die Sulfate der Anhydrooxykobaltiake, welche erst zwischen 130—170° Ammoniak abgeben.

Aus der Thatsache, daß alle diese Salze beim Erhitzen mehr oder weniger leicht zwei Moleküle Ammoniak abspalten, muß man schließen, daß in ihnen zwei Moleküle Ammoniak weniger fest gebunden sind, als die übrigen acht Moleküle; es ist wahrscheinlich, daß den Oxykobaltiak- und den Anhydrooxykobaltiaksalzen die durch folgende Formeln ausgedrückte Konstitution zukommt:

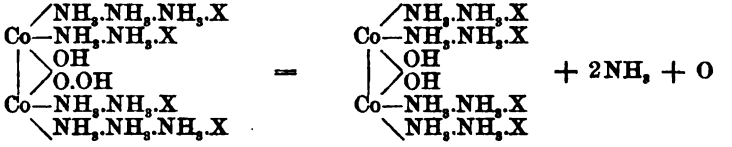
Oxykobaltiaksalze: Anhydroxykobaltiake:

(X = Rest einer einbasischen Säure).





Der Übergang der Oxykobaltiaksalze in basische Oktaminsalze läßt sich hiernach in folgender Weise veranschaulichen:



Ob diese Oktaminformel den Fuskokobaltiaksalzen oder einem in der vorliegenden Abhandlung erwähnten unlöslichen Sulfat zukommt, darüber hofft Vf. in einer späteren Arbeit Aufschluß geben zu können.

Im folgenden sind die vom Vf. dargestellten Salze aufgeführt:

I. *Oxykobaltiaksalze.*

Nitrat . . $Co_2.(NH_3)_{10}\left\{\begin{matrix}OH\\O.OH\end{matrix}\right\}4NO_3 + H_2O$

Sulfat . . $Co_2.(NH_3)_{10}\left\{\begin{matrix}OH\\O.OH\end{matrix}\right\}2SO_4 + 3H_2O$

Chlorid . . $Co_2.(NH_3)_{10}\left\{\begin{matrix}OH\\O.OH\end{matrix}\right\}.Cl_4$

Jodid . . $Co_2.(NH_3)_{10}\left\{\begin{matrix}OH\\O.OH\end{matrix}\right\}J_4$

Saures Sulfat . $Co_2.(NH_3)_{10}\left\{\begin{matrix}OH\\O.OH\end{matrix}\right\}.4SO_4H$

Saures Nitrat . $Co_2.(NH_3)_{10}\left\{\begin{matrix}OH\\O.OH\end{matrix}\right\}4NO_3 + HNO_3 + 2H_2O.$

II. *Anhydrooxykobaltiaksalze.*

Nitrat . . . . . $Co_2.(NH_3)_{10}\left\{\begin{matrix}NO_3\\O.OH\end{matrix}\right\}4NO_3 + H_2O$

Chlorid . . . . . $Co_2.(NH_3)_{10}\left\{\begin{matrix}Cl\\O.OH\end{matrix}\right\}Cl_4 + H_2O$

Chloridnitrat . . . $Co_2.(NH_3)_{10}\left\{\begin{matrix}Cl\\O.OH\end{matrix}\right\}Cl_2.2NO_3 + H_2O$

„ . . . . $Co_2.(NH_3)_{10}\left\{\begin{matrix}Cl\\O.OH\end{matrix}\right\}4NO_3 + H_2O$

Quecksilberdoppelsalz . . $Co_2.(NH_3)_{10}\left\{\begin{matrix}Cl\\O.OH\end{matrix}\right\}Cl_4 + 3HgCl_2$

Platindoppelsalz . . . $Co_2.(NH_3)_{10}\left\{\begin{matrix}Cl\\O.OH\end{matrix}\right\}Cl_4 + PtCl_4 + 5H_2O$

Sulfate . . . $\left\{\begin{matrix}2[Co_2.(NH_3)_{10}.O.OH].5SO_4 + 2H_2SO_4 + 2H_2O\\2[Co_2.(NH_3)_{10}.O.OH].5SO_4 + H_2SO_4 + 3H_2O\\2[Co_2.(NH_3)_{10}.O.OH].5SO_4 + 8H_2O\end{matrix}\right.$

Saures Nitratsulfat . . $Co_2.[NH_3]_{10}\left\{\begin{matrix}NO_3\\O.OH\end{matrix}\right\}2SO_4 + H_2SO_4 + H_2O$

Chloridsulfat . . . . $Co_2.(NH_3)_{10}\begin{Bmatrix}Cl\\O.OH\end{Bmatrix}.2SO_4 + 3H_2O$

Dichromat . . . . $2[Co_2(NH_3)_{10}.O.OH].5Cr_2O_7 + 8H_2O$.

(Monatsh. f. Chem. **6**. 404—45. 7. Mai. [13. Juni.] Techn. Hochschule Aachen.)

4. Organische Chemie.

Eduard Linnemann, *Das Oxydationsprodukt des Propylenoxydes durch Silberoxyd.* Als Propylenoxyd, welches nach OSER aus bei 105—128° C. siedendem, aus Glykol erhaltenem Propylenoxychlorid dargestellt war und unter 35° C. überging, mit sehr gut gewaschenem, alkalifreien, frisch gefällten Silberoxyd und Wasser in einem zugeschmolzenen Glasballon im Dunkeln vier Jahre hindurch aufbewahrt worden war, konnten aus der Reaktionsmasse dünne glänzende Nadeln isoliert werden, deren Analyse zu der Formel des essigsauren Salzes führte. Es folgt hieraus, daſs sich das Propylenoxyd keineswegs gleichartig dem Akroleïn gegen Silberoxyd verhält, sondern statt eine Säure von gleichem Kohlenstoffgehalte zu liefern, eine solche von geringerem Kohlenstoffgehalte giebt. (Monatsh. f. Chem. **6**. 369—71. 15. Mai. [13. Juni.] Prag.)

Heinrich Zikes, *Über die Chlorhydrine des Butenylglycerins.* Das *Butenylmonochlorhydrin*, $C_4H_9O_2Cl$, wurde mit kleinen Abänderungen so dargestellt, wie BERTHELOT es für das Monochlorhydrin des gewöhnlichen Glycerins angegeben hatte. 5 g Butenylglycerin (LIEBEN und ZEISEL, **81**. 4) wurden mit Salzsäuregas gesättigt und im zugeschmolzenen Rohre 36 Stunden lang auf 100° erhitzt, die Masse mit kohlensaurem Baryt neutralisiert, filtriert und mit Äther ausgeschüttelt; der Äther wurde abgedunstet und der Rückstand im Vakuum getrocknet und destilliert. Bei der Destillation, die unter 30 mm Druck erfolgte, wurden die Fraktionen zwischen 100 und 140° aufgefangen. Das letzte Destillat (135—140°) erwies sich als Hauptfraktion, deren Analyse Zahlen ergab, welche für das Monochlorhydrin des Butenylglycerins, $C_4H_9O_2Cl$, stimmten. Wie die Chlorgehalte der übrigen Fraktionen vermuten lassen, sind bei der Darstellung neben dem Dichlorhydrin mehrere isomere Butenylmonochlorhydrine entstanden.

Das analysierte Butenylmonochlorhydrin hat bei 28 mm Druck den Siedepunkt 134 bis 136° (korr.) und das spez. Gewicht bei 17° (Wasser von 17° = 1) von 1,2324; es stellt eine ölige, farblose Flüssigkeit von süſslichem Geschmacke und angenehm aromatischem Geruche dar, die in Wasser löslich und mit Alkohol und Äther mischbar ist.

Die Regenerierung des Butenylglycerins aus der bei der Darstellung des Butenylmonochlorhydrins mit Äther ausgeschüttelten Flüssigkeit geschah in der Weise, daſs die wässerige Lösung auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, hierauf unter öfterem Zusatze von Alkohol und Filtrieren das Chlorbarium entfernt, der Alkohol durch zeitweises Hinzufügen von Wasser und Abdampfen gleichfalls vertrieben und endlich der sirupdicke Rückstand unter der Luftpumpe getrocknet wurde. Der Rückstand zeigte die Konsistenz des Butenylglycerins und konnte zu einer neuen Verarbeitung Verwendung finden.

Bei der Darstellung des *Butenylepichlorhydrins*, C_4H_7OCl, verfuhr der Vf. nach der Vorschrift von REBOUL, indem er Butenylglycerin und Eisessig mit Salzsäuregas behandelte, im Vakuum destillierte und bei 26 mm Druck die Fraktionen von 30—126° auffing, wobei die Destillate von 30—100° lediglich Eisessig enthielten. Die Fraktion von 100 bis 118° betrug bei Anwendung von 17,7 g Butenylglycerin 7,7 g, von 118—126° = 14,75 g, über 126° = 1,22 g. Aus den Destillaten von 118—126° ward kein Butenylepichlorhydrin gewonnen, während die nächst niedrige eine ganz gute Ausbeute lieferte.

Die Analyse der Hauptfraktion (Chlor- und Essigsäurebestimmung) ergab Zahlen, die für ein Gemenge von Aceto- und Diacetomonochlorhydrin sprechen. Die Bestimmung geschah in der Weise, daſs 0,4148 g der Substanz mit 80 ccm einer titrierten Bariumhydratlösung in einem Silberkolben durch Kochen am Rückfluſskühler verseift und der Überschuſs des Baryts mit Salpetersäure zurücktitriert wurde.

Als die Fraktion 118—126° mit einem gleichen Volum Eisessig am Rückfluſskühler unter Einleiten von Chlorwasserstoff über freiem Feuer erwärmt wurde, ging der Inhalt des Kolbens bei der Destillation im Vakuum fast ganz unter 118° über.

Aus der Fraktion 100—118° wurde Butenylepichlorhydrin dargestellt, indem dieselbe im Ölbade gelinde erwärmt, mit Ätznatron versetzt und dann destilliert wurde; bei 120 bis 130° ging die Hauptmenge über. In der Vorlage befanden sich zwei Schichten: eine ölige schwere und eine wässerige leichtere Schicht. Das Öl wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, bei gewöhnlichem Drucke destilliert und die Fraktion bei 122 bis über 140° aufgefangen. Schon nach dreimaliger Fraktionierung ging alles zwischen

125—128° über, die anderen Fraktionen waren sehr klein, über 140° verblieb im Verhältnisse zur Hauptmenge ein beträchtlicher Rückstand. Die Ausbeute war keine besonders gute, indem sich auch hier, wie bei der Darstellung von gewöhnlichem Epichlorhydrin, über die Hälfte des Butenyldichlorhydrins in Butenylglycerin verwandelte.

Der Siedepunkt des Butenylepichlorhydrins liegt bei 125,5° (korr.), das spez. Gewicht beträgt (bei 15° C.) 1,098. Als Konstitutionsformel der Verbindung nimmt der Verf. $CH_3—CH—CH—CH_2Cl$ an.

Das *Butenyldichlorhydrin*, $C_4H_8OCl_2$, wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in das Epichlorhydrin unter starker Kühlung erhalten. Der Siedepunkt der Verbindung liegt bei 30 mm Druck zwischen 105—107°, das spez. Gewicht bei 16° beträgt 1,274. Das Dichlorhydrin stellt eine ölige, farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit vor, die schwer in Wasser, in Alkohol und Äther aber in allen Verhältnissen löslich ist. (Monatsh. f. Chem. **6**. 348—55. 7. Mai. [13. Juni.] Chem. Univ.-Labor. des Prof. LIEBEN.)

Arthur Michael und **J. Wing**, *Bemerkung über die Konstitution des Additionsproduktes von Chlorwasserstoffsäure zu Äthylcyanid.* Läßt man auf eine alkoholische Lösung von Chlorwasserstoffcyanäthyl in nahezu äquivalenter Menge in Alkohol gelöstes Anilin bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so resultiert ein in Rhomboëdern krystallisierender, bei 68° schmelzender Körper, welcher die Zusammensetzung $C_9H_{12}N_2$ besitzt. Beim Kochen mit Wasser zersetzt er sich in Ammoniak und Propionanilid (Schmelzpkt. 116°), mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, entsteht Anilinchlorhydrat und Propionsäure. Die Substanz hat basische Eigenschaften und giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches in strahlenförmig gelagerten Prismen mit schiefen Endflächen krystallisiert und nach der Formel $(C_9H_{12}N_2HCl)_2PtCl_4$ zusammengesetzt ist. Die Konstitution der Base ist die eines Amidins: $C_2H_5—C\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5HCl\\ \diagdown NH\end{matrix}$; die Vff. nennen sie deshalb *Propenylphenylamidin*. Bei der Einwirkung von Phenolnatrium auf das Additionsprodukt des Cyanäthyls mit der Chlorwasserstoffsäure in alkoholischer Lösung bildet sich Chlornatrium, und aus dem Alkoholfiltrate wird ein Öl gewonnen von basischen Eigenschaften, welches zwar nicht rein dargestellt werden konnte, aber wahrscheinlich nach der Gleichung entsteht:

$$C_2H_5CClNH + NaOC_6H_5 = NaCl + C_2H_5—C\begin{matrix}\diagup OC_6H_5\\ \diagdown NH\end{matrix}.$$

Die Verbindung von Salzsäure mit Äthylcyanid ist keine bloße Molekularverbindung, denn würde dies der Fall sein, so müßte das Anilin aus dem Chlorwasserstoffcyanäthylprodukte das Cyanäthyl frei machen. (Amer. Chem. Journ. **7**. 71—74. Tuft's College, Mass. 8. April.)

J. Horbaczewski, *Über künstliche Harnsäure und Methylharnsäure.* Dem Vf. war es bekanntlich gelungen, die Harnsäure künstlich aus Glykokoll und Harnstoff herzustellen (**83**. 24). Am einfachsten verfährt man dabei so, daß man das Gemisch beider Körper in einer Eprouvette an einer kleinen Flamme des BUNSEN'schen Brenners vorsichtig in der Weise erhitzt, daß man die Eprouvette, oberhalb der Flamme hin und her drehend, schief hält und dafür sorgt, daß ununterbrochen eine reichliche Gasammoniakentwicklung aus der Schmelzmasse stattfindet, und daß die Schmelze nicht übermäßig sich erhitzt. Die Schmelze färbt sich allmählich gelblich und trübt sich. Man fährt mit dem Erhitzen noch so lange fort, bis die Masse entweder ganz fest wird, dabei aber nicht anbrennt, oder wenigstens bis sich eine reichliche Menge eines Niederschlages gebildet hat. Es ist zweckmäßig, die Reaktion nur mit kleinen Mengen (0,1—0,2 g) von Glykokoll auf einmal vorzunehmen, dagegen muß die Harnstoffmenge in einem größeren Überschusse dabei vorhanden sein. Schmilzt man nämlich Glykokoll und Harnstoff in dem Mengenverhältnisse ihrer Molekulargewichte zusammen, so erhält man keine Harnsäure, auch nicht bei Anwendung von 1 Mol. Glykokoll auf 2 Mol. Harnstoff. Erst bei Anwesenheit von 1 Mol. des ersteren auf 3 Mol. des letzteren entsteht die Harnsäure; dieselbe ist jedoch in diesem Falle nur sehr schwer zu isolieren und zu reinigen, weil die erhaltene Schmelze sehr stark braun gefärbt ist. Am zweckmäßigsten ist es, das Glykokoll mit der 7—15 fachen Menge Harnstoff zu mischen und in oben angegebener Weise zusammenzuschmelzen. Ist die Reaktion gut ausgeführt, so giebt schon ein Bröckchen der Schmelze die Murexidreaktion, zwar nicht so schön, wie mit reiner Harnsäure, aber doch ganz deutlich. Bei nicht ganz tadellosem Ausfalle der Reaktion erhält man mit der Schmelze direkt keine Murexidreaktion.

Die Ausbeute an Harnsäure ist eine ziemlich schlechte (aus 1 g Glykokoll bei ver-

schiedenen Versuchen 50—150 mg Harnsäure); der Grund scheint darin zu liegen, daſs die Reaktion erst bei sehr hoher Temperatur verläuft, bei welcher sich die Harnsäure teilweise zersetzen dürfte.

Das früher (l. c.) mitgeteilte Verfahren der Abscheidung und Reinigung der Harnsäure aus den Schmelzmassen hat sich bisher noch als die beste erwiesen. Dasselbe beruht darauf, daſs die in Lauge gelöste Schmelze mit Salmiak und Ammoniak übersättigt und mit einem Gemische von ammoniakalischer Silberlösung und Magnesiamixtur gefällt wird. Der Niederschlag wird nach dem Waschen mit ammoniakhaltigem Wasser durch Schwefelkalium zersetzt, die dabei erhaltene und filtrierte Lösung mit Salzsäure angesäuert und auf ein kleines Volum eingedampft, worauf Harnsäure auskrystallisiert. Um die Säure vollkommen rein und farblos zu erhalten, muſs diese Fällung öfter wiederholt werden. Die anderen üblichen Reinigungsmethoden der Harnsäure, als: Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser, Darstellung des sauren Alkalisalzes liefern keine besseren Ausbeuten; es sei aber bemerkt, daſs die sauren Mutterlaugen nach der Ausfällung der Harnsäure aus alkalischer Lösung mit Salzsäure — solange die Harnsäure noch stark unrein ist — immer noch ziemlich viel von der letzteren in Lösung enthalten, und es daher zur Vermeidung von Verlusten empfehlenswert ist, jene bei den ersten Fällungen am besten samt dem Niederschlage zu verarbeiten. Je reiner dann die Harnsäure wird, desto weniger löst sie sich in Wasser, resp. in saurer Flüssigkeit, und desto weniger Harnsäure enthalten dann die sauren Mutterlaugen.

Wendet man bei der oben beschriebenen Reaktion statt des Glykokolls das Sarkosin in kleinen Partien (0,1—0,2 g auf die fünf- bis zehnfache Menge Harnstoff) an, und erwärmt so lange in der angegebenen Weise, bis die Schmelzmasse schon während des Erhitzens fest wird, so entsteht *Methylharnsäure*. Dieselbe kann in der Schmelze direkt durch die Murexidprobe nachgewiesen werden, und zwar giebt ein Körnchen derselben gewöhnlich eine viel stärkere Reaktion, als die Harnsäureschmelze. Aus der Reaktionsmasse wird die Methylharnsäure in derselben Weise wie Harnsäure isoliert, auch geht die Reinigung viel leichter, wie bei dieser, von statten. Die Lösungen der Methylharnsäure werden nämlich ebenfalls mit einem Gemische von ammoniakalischer Silberlösung und Magnesiamixtur in Form eines sehr voluminösen gelatinösen Niederschlages quantitativ gefällt, welcher durch Natrium- oder Kaliumsulfit zerlegt wird. Die durch Eindampfen der vom Silbersulfid abfiltrierten Lösung erhaltene Methylharnsäure ist noch mit Cyanursäure verunreinigt, und muſs daher die Fällung mit Silber und Magnesiamixtur und die Zersetzung des Niederschlages wiederholt werden.

Die Methylharnsäure krystallisiert in mikroskopischen, schwach perlmutterglänzenden Nadeln oder dünnen, rhombischen Plättchen, welche meistens zu Rosetten vereinigt sind, löst sich leicht in Lauge und kochendem Wasser, ist aber sehr schwer löslich in kaltem Wasser, verdünnten Säuren, Alkohol und Äther und giebt die Murexidreaktion. Mit bei 0° gesättigter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 170° erhitzt, löst sie sich vollständig, ebenso, wie es bei der Methylharnsäure von Hill beobachtet wurde, auf. Diese Lösung wurde mit Bleihydrat destilliert und das Destillat in Salzsäure aufgefangen, letzteres zur Trockne verdampft, mit Alkohol behandelt und die alkoholische Lösung nochmals eingedampft. Der Rückstand gab mit Chloroform und alkoholischem Kali die Isonitrilreaktion.

Die nach obigem Verfahren dargestellte Methylharnsäure scheint mit der von Hill aus harnsaurem Blei und Jodmethyl erhaltenen identisch zu sein. — Die Ausbeute an künstlicher Methylharnsäure ist keine günstige und gestaltet sich fast ebenso, wie die Ausbeute der künstlichen Harnsäure. (Monatsh. für Chem. **6**. 356—62. 7. Mai. [13. Juni.] Prag.)

Arthur Michael und **George M. Palmer**, *Über einige Eigenschaften des Phenylsulfonessigäthers*. II. (Vgl. A. Michael und A. M. Comey, Amer. Chem. Journ. **5**. 116). Bei der Einwirkung von Phenylsulfonessigäther (2 g) auf alkoholisches Kali (4 g Ätzkali in 10 g Alkohol) bei 140° entsteht das bei 88° schmelzende *Phenyläthylsulfon*. Kocht man 10 g des obigen Äthers mit 1 g Natrium, welches man in absolutem Alkohol gelöst hat, und mit 6,8 g Äthyljodid am Rückflufskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, so erhält man bei 62° schmelzende Prismen von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.SO_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!COOC_2H_5,$$

welche beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in *Propylphenylsulfon*, $C_6H_5SO_2.C_3H_7$, vom Schmelzpunkte 45° zerfallen. Läſst man Allyljodid auf den Natriumphenylsulfonessigäther wirken, so entsteht das entsprechende, bei 64,5° schmelzende Allylderivat:

$$C_6H_5SO_2\!>\!CH.COOC_2H_5,$$

welches beim Kochen mit alkoholischem Kali nicht analog, wie die entsprechende Äthylverbindung, zersetzt zu werden scheint.

Benzylchlorid verwandelt den Natriumphenylsulfonbenzylessigäther in das *Äthyldibenzylphenylsulfonacetat*, $(C_6H_5CH_2)_2C_6H_5SO_2\!>\!C\!-\!COOC_2H_5$, Schmelzp. 118°, welches kein Natriumderivat giebt. Erhitzt man das Dibenzylderivat mit Alkalien, so entsteht die Verbindung $C_6H_5\!-\!CH\;C_6H_5\!-\!CH_2\!>\!C\!-\!COOK$; die freie Säure hat den Schmelzpunkt 157° und ist als Benzylzimmtsäure anzusehen, welche durch naszierenden Wasserstoff in die *Hydrobenzylzimmtsäure* (Dibenzylessigsäure) $(C_6H_5CH_2)_2CH.COOH$ vom Schmelzp. 87° übergeführt wird. (Amer. Chem. Journ. **7**. 65—71. Tuft's College, Mass. 3. April 1885.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Berthelot und **André**, *Untersuchungen über die Vegetation. Über die Carbonate in den lebenden Pflanzen.* Den früheren Untersuchungen der Vff. schliefsen sich die vorliegenden an, welche sich auf die Bildung der Carbonate erstrecken. Es wird dadurch die beträchtliche, wenn nicht ganz allgemeine Diffusion, welche in der Pflanze herrscht, bewiesen. Auch werfen die Versuche ein neues Licht auf die Erscheinungen der Respiration und Oxydation innerhalb des pflanzlichen Zellgewebes. Die Untersuchungen sind in folgender Weise ausgeführt worden.

Man nimmt eine Pflanze, zerlegt sie in ihre wesentlichen Teile: Stengel, Wurzeln, Blüten und Blütenstand, und bestimmt darin die Carbonate, sowohl die löslichen, als auch die unlöslichen, während der verschiedenen Vegetationsperioden. Man eliminiert zuerst die freie Kohlensäure, indem man mehrmals evakuiert oder wiederholt zum Sieden erhitzt. Diese Operationen, besonders diejenigen, bei denen man Wasser anwendet, müssen sofort vorgenommen werden, um Gärungen und Spaltungen innerhalb der Pflanze zu vermeiden. Hierauf setzt man eine kleine Menge Salzsäure zu und erhitzt nahezu zum Sieden, während man durch die Masse einen Strom gereinigter Luft leitet, um die Kohlensäure dadurch mit fortzuführen. Letztere wird in geeigneten Apparaten aufgefangen und gewogen. Folgendes sind einige Beispiele:

Chenopodium quinua (Chenopodeen), 18. Mai. 32 ganze Pflanzen. Eine Pflanze wiegt im Mittel 4,3457 g; trocken 0,4752 g.

Kohlensäure in der ganzen Pflanze auf 100 Teile: 0,55 g
Kohlensäure in wässerigem Extrakte . . 0,11 g.

Das Verhältnis der unlöslichen zu den löslichen Carbonaten ist also 4 : 1.

12. Juni. 21 ganze Pflanzen. — Eine Pflanze wiegt im Mittel 29,238 g; trocken 4,513 g.

Der frische Stengel wiegt 15,6523 g; getrocknet 2,0019 g.

Er enthält in 100 Teilen 0,66 g und im wässerigen Extrakte 0,05 g. Fast die ganze Menge der Carbonate im Stengel ist also unlöslich.

24. Juni	frisch	Trocken		Kohlensäure in 100 Tln.
		Absolutes Gewicht	In Prozenten	
Wurzeln	4,3	1,4138	8,35	0,05
Stengel	65,2	8,339	49,27	0,31
Blätter	39,5	6,6162	39,09	0,03
Blütenstand	3,55	0,5562	3,29	0,03
Ganze Pflanze	112,55	16,9252	100,0	0,175

Die Carbonate in dieser Pflanze sind in der betreffenden Wachstumsperiode hauptsächlich im Stengel konzentriert, woraus hervorgeht, dafs sie nicht aus dem Boden stammen.

Amarantus caudatus (Amarantaceen).

18. Juli	Frisch	Trocken		Kohlensäure in 100 Tln.
		Absol. Gewicht	In Prozenten	
Wurzeln	0,8214	0,1877	10,53	0,65
Stengel	4,9017	0,5994	33,62	0,04
Blätter	4,7500	0,8079	45,31	0,09
Blüten	1,0303	0,1879	10,54	—
Ganze Pflanze	11,5034	1,7829	100,0	—

Hier existieren die Carbonate hauptsächlich in der Wurzel. Nach einer besonderen Bestimmung bestehen sie zu $^2/_3$ aus unlöslichen und zu $^1/_3$ aus löslichen Carbonaten.

Rumex acetosa (Polygoneen). 8. Juni.

Eine frische Pflanze	Trocken	Kohlensäure in 100 Tln.	
		Ganze Pflanze	Löslicher Teil
0,4424	0,0472	0,29	0,08

Die Carbonate sind zum gröfsten Teile unlöslich.

26. Juni	Frisch	Getrocknet	In Prozenten	Kohlensäure in 100 Tln.	
				Ganze Pflanze	Lösl. Teil
Wurzeln	0,3914	0,0716	16,28	0	0
Blattstengel und gröfsere Nerven	1,3785	0,1313	29,45	0,22	0,05
Blattflächen	2,6828	0,2419	54,27	0,64	0,14
Ganze Pflanze	4,4527	0,4458	100,0	0,42	0,09

Die Carbonate sind hier hauptsächlich in löslichem Zustande vorhanden. Sie können übrigens in einer Pflanze mit saurem Safte innerhalb des letzteren nicht in erheblicher Menge existieren, wenn sie sich nicht etwa in besonderen Zellen befinden. In den Wurzeln befinden sich keine Carbonate; sie stammen also nicht aus dem Boden.

Tropäolum majus (Geraniaceen). 22. Mai.

Frische Pflanze	Getrocknet	Kohlensäure in 100 Tln.	
		Ganze Pflanze	Lösliche Teile
1,0112	0,1629	0,77	0,82

Die Carbonate finden sich hier fast ganz im löslichen Zustand, da die beiden Bestimmungen nahezu dieselben Zahlen geben.

Oxalis stricta. 26. Mai.

Frische Pflanze	Getrocknet	Kohlensäure in 100 Tln.	
		Ganze Pflanze	Lösliche Teile
0,4679	0,0826	0,42	0,06

Hier sind die Carbonate ihrer gröfsten Menge nach unlöslich.

Die Menge der gebundenen Kohlensäure wechselt innerhalb des Saftes der Pflanze rasch unter dem Einflusse der Zeit und der Wärme. Diese Veränderungen werfen ein gewisses Licht auf den Ursprung der Carbonate innerhalb der Gewächse.

Die frische Pflanze enthält, abgesehen von der gebundenen Kohlensäure, immer eine gewisse Menge freie Kohlensäure, welche das Resultat der inneren Oxydationen ist.

24. Juni. Unmittelbare Bestimmungen
Kohlensäure in 100 Tln.

	Chenopodium quinoa trocken	Vor dem Sieden	Nach dem Sieden
Wurzeln	1,4138	0,21	0,05
Stengel	8,339	0,64	0,31
Blätter	6,6162	0,13	0,03
Blütenstand	0,5562	0,29	0,03
Ganze Pflanze	16,9252	0,40	0,175

Nach diesen Bestimmungen findet sich die freie Kohlensäure hauptsächlich in den Wurzeln, Blättern und Blütenständen, während im Stengel der Kohlensäuregehalt nach dem Sieden etwa die Hälfte von dem ursprünglichen beträgt. Dies läßt auf das Vorhandensein von Dicarbonaten schließen.

Wenn die Pflanze einige Tage unter Wasser aufbewahrt wird, so steigt die Gesamtmenge der freien und der gebundenen Kohlensäure. In 100 Tln. der getrockneten Stengel wurde ohne vorhergehendes Sieden gefunden:

	Im Anfange	Nach 3 Tagen	Nach 5 Tagen
Stengel von Chenopodium quinoa, mazeriert in ihrem 40 fachen Gewichte Wasser (24. Juni)	0,64	1,87	2,55

	Im Anfange	Nach 1 Tage	Nach 5 Tagen	Nach 8 Tag.
Blätter von Chenopodium quinoa, mazeriert in ihrem 40 fachen Gewichte Wasser; Kohlensäure bestimmt in dem filtrierten Safte	0,13	0,44	1,66	2,04

Diese Zunahme der Kohlensäure ist die Folge alkoholischer oder ähnlicher Gärungen, denn in dem eine Stunde lang zum Sieden erhitzten Safte variiert der Kohlensäuregehalt nur wenig. 100 Tle. der getrockneten Pflanze enthielten nach dem Sieden:

	Nach 2 Tagen	Nach 7 Tagen	Nach 9 Tagen
Blätter von Chenopodium quinoa, mazeriert in ihrem 40 fachen Gewichte Wasser; Kohlensäure bestimmt in dem filtrierten Safte	0,20	0,16	0,16

Das Sieden hat also die Wirkung geübt, die Fermente zu zerstören.

Die Carbonate nehmen auch infolge der Spaltung gewisser Pflanzenbestandteile zu. Dies ergiebt sich aus den folgenden Bestimmungen, welche mit denselben Pflanzenproben nach dem Austreiben der freien Kohlensäure ausgeführt worden sind, indem man dieselben einige Minuten lang zum Sieden erhitzte.

	Im Anfange	Nach 3 Tag.	Nach 5 Tag.	Nach 8 Tag.
Stengel von Chenopodium quinoa, mazeriert in ihrem 40 fachen Gewichte Wasser (24. Juni) . . .	0,31	0,61	0,94	—

	Im Anfange	Nach 1 Tage	Nach 5 Tag.	Nach 8 Tag.
Blätter von Chenopodium quinoa, mazeriert in ihrem 40 fachen Gewichte Wasser; Kohlensäure bestimmt in dem filtrierten Safte	0,03	0,32	0,29	0,41

Die Menge der in einer Pflanze enthaltenen Carbonate nimmt endlich auch in einer

und derselben Pflanze zu, je nachdem man die Dauer des Siedens verlängert. 100 Tle. der getrockneten Stengel wurden verschiedene Zeit lang zum Sieden erhitzt, und zwar:

	Einige Min. lang	45 Min. lang	90 Min. lang
Stengel von Chenopodium quinoa, mazeriert in ihrem 40 fachen Gewichte Wasser (24. Juni)	0,31	0,58	0,69

Es ergiebt sich aus diesen Beobachtungen, daſs in der Pflanze gewisse Substanzen enthalten sind, die sich sowohl unter dem Einflusse der natürlichen Fermente, als auch durch länger fortgesetztes Sieden spalten, und alkalische Carbonate oder vielmehr Dicarbonate produzieren. Dieses Resultat stimmt mit dem überein, was wir von den ätherartigen Verbindungen in den organischen Säften und von ihrer Spaltung durch Hydratation wissen.

In den alten Weinen finden sich gewisse Mengen ätherifizierte Säuren, z. B. Weinsäure, Äpfelsäure etc., welche in den sehr alkoholreichen Weinen bis zur Hälfte der freien Weinsäure steigen können. Verjagt man aber den Alkohol und läſst das warme Wasser allein wirken, so sind die Bedingungen des Gleichgewichtes der Ätherifikation zerstört, und die ätherifizierten Säuren zersetzen sich ziemlich schnell unter Rückbildung von freier Weinsäure, so daſs nach dem Verdampfen die Menge des Kaliumditartrates gröſser, als die Hälfte derjenigen ist, welche sie vor der Veränderung liefern. Ebenso enthalten die Farbflechten Orsellinsäure, welche durch Hydratation in Orcin und Kohlensäure gespalten wird. Die alkalischen Salze dieser Säuren liefern, indem sie sich zersetzen, Dicarbonate.

Endlich ist zu beachten, daſs ein Teil der in den Pflanzen enthaltenen löslichen Dicarbonate auch durch die Einwirkung der freien Kohlensäure entstehen kann, welche in der Pflanze entweder präexistiert, oder durch physiologische Einwirkungen auf die alkalischen Salze schwacher Säuren entsteht. Allein dieser Teil kann sich durch Sieden nicht vermehren, sondern nur vermindern, wegen der Austreibung der freien Kohlensäure, welche die schwachen Säuren im Gleichgewichte erhält.

Die Gegenwart der Carbonate in den vegetabilischen Geweben, in einer sehr beträchtlichen Menge, welche bis zu $^1/_3$ p. c. steigen kann, sowie auch die Gegenwart von Verbindungen, welche sich unter Kohlensäureabscheidung spalten, steht in einer gewissen Beziehung zu einem physiologischen Problem, welches in neuester Zeit wiederum Gegenstand der Diskussion geworden ist, nämlich der Austausch zwischen der atmosphärischen Kohlensäure und dem unter dem Einflusse der Chlorophyllfunktion abgeschiedenen Sauerstoffe. Man weiſs, daſs die Volume der beiden Gase nahezu gleich sind; gleichwohl wurden Schwankungen nach der einen und der anderen Richtung hin beobachtet.

Mit Rücksicht auf die Existenz der Dicarbonate in den Pflanzen läſst sich begreifen, daſs dem nicht anders sein kann. Einerseits streben diese gelösten Dicarbonate, einen Teil ihrer Kohlensäure durch Dissociation abzugeben, wodurch der Kohlensäuregehalt der umgebenden Atmosphäre vermehrt wird. Diese Erscheinung ist unabhängig von der Sauerstoffausatmung, und vollzieht sich hauptsächlich innerhalb der Gewebe, welche reich an Dicarbonaten sind.

Es kann aber auch geschehen, daſs ein Dicarbonat, welches während einer anderen Vegetationsperiode bereits dissociiert war, innerhalb eines geeigneten Mittels einen gewissen Teil Kohlensäure wieder aufnimmt, wodurch das Verhältnis zu gunsten des Sauerstoffes geändert wird. Der erste Fall ist jedenfalls der häufigere.

Die Spaltung von Verbindungen, welche analog mit der Äthylkohlensäure und der Orsellinsäure sind, und mit welcher eine Entwicklung von Kohlensäure verbunden ist, übt die Wirkung aus, den Wasserstoff innerhalb der Gewächse, sei es während ihres Lebens, sei es während der Verdampfung und Austrocknung zum Vorherrschen zu bringen, in Übereinstimmung mit einer neulich von SCHLÖSING ausgesprochenen Ansicht. Die Pflanzen enthalten in der That einen Überschuſs an Wasserstoff im Vergleich mit der Formel der Kohlehydrate, und dieser Überschuſs steigt in gewissen Fällen bis zu 1 p. c. von dem Gewichte der Pflanzen.

Dieses Ergebnis der Elementaranalyse stimmt auch mit den Analysen der näheren Bestandteile gewisser Pflanzen überein, welche von den Vff. früher untersucht worden sind, besonders Amarantus. Ohne in eine eingehende Diskussion dieses Gegenstandes einzutreten, beschränken sich die Vff. darauf, hinzuweisen, daſs der Überschuſs des Wasserstoffes sich aus ihren Analysen, selbst bei Abwesenheit fetter Substanzen, erklärt, weil er auf die stickstoffhaltigen Verbindungen, und besonders auf die Eiweiſskörper zurückgeführt werden kann.

Diese enthalten ungefähr 3,5—4,0 p. c. Wasserstoff mehr, als durch den Sauerstoff der betreffenden Verbindungen in Wasser verwandelt werden kann. Nun enthalten die

von den Vffn. analysierten Pflanzen vor dem Blühen 20—25 p. c. Eiweifskörper, was für die ganze Pflanze einen Wasserstoffüberschufs von 0,7—1,0 p. c. ergiebt.

Ein Überschufs ähnlicher Art findet sich auch in den Blättern, welche sehr reich an Eiweifskörpern sind. Das Nikotin, ein sauerstofffreies Alkaloid, welches in den von SCHLÖSING untersuchten Tabakpflanzen existiert, trägt ebenfalls zur Erhöhung des relativen Wasserstoffgehaltes bei.

Was den Ursprung dieses Überschusses betrifft, so läfst sich derselbe leicht erklären, indem die Pflanzen ihren Stickstoff entweder aus Amidoverbindungen und Ammoniaksalzen des Bodens und Düngers, oder aus dem Ammoniak der Atmosphäre beziehen. Stammt er aus Nitraten, so ist klar, dafs der überschüssige Sauerstoff derselben eliminiert werden mufs, und zwar hauptsächlich in Form von Kohlensäure, in Übereinstimmung mit dem weiter oben Auseinandergesetzten. (C. r. **101**. 24—30. [6.*] Juli.)

R. H. Chittenden und **G. W. Cummins**, *Einfluſs der Galle, Gallensalze und Gallensäure auf die Stärke- und Proteïnverdauung.* Die Versuche der Stärkeverdauung wurden in der Weise ausgeführt, dafs man eine zweiprozentige, neutralisierte Speichellösung auf eine einprozentige Stärkelösung bei Anwesenheit bekannter Mengen von Gallensäuren 30 Minuten lang bei 40° C. einwirken liefs und die dabei gebildete Menge Zucker ermittelte. Es zeigte sich, dafs eine Verminderung der stärkelösenden Kraft des Speichels eintrat, sobald man 0,35 p. c. krystallisierte Ochsengalle zusetzte, dafs 0,3 p. c. taurocholsaures Natron die Lösungskraft fast aufhob, und 0,5 p. c. glykocholsaures Natron noch ohne Wirkung war, dafs dagegen 0,2 p. c. davon bei einer nicht neutralisierten Speichellösung die Umwandlung der Stärke in Zucker beförderten. Über die Wirkung freier Gallensäure haben bereits MALY und EMICH (**83**. 312) Versuche angestellt, mit welchen diejenigen der Vff. eine genügende Übereinstimmung zeigen. Die invertierende Kraft der Galle verschiedener Tiere ist eine sehr verschiedene, mitunter sehr bedeutende.

Zur Eiweifsverdauung wurden die Substanzen zwei Stunden lang bei 40° digeriert. 1 p. c. frische Ochsengalle mit 10,02 p. c. festen Bestandteilen vermag die verdauende Kraft des Pepsins Blutfibrin gegenüber zu schwächen, 20 p. c. heben dieselbe auf. 0,01 p. c. Taurocholsäure vermindert schon die lösende Kraft des Pepsins, 0,5 p. c. der ersteren heben diese noch nicht auf. Die Verdauung von Blutfibrin mittels Trypsin wird bei Gegenwart von 0,2—0,5 p. c. Soda befördert, gröfsere Mengen Natriumcarbonat dagegen beeinträchtigen jene. Die Anwesenheit selbst geringer Mengen von freien Säuren, z. B. von Salicylsäure (0,1 p. c.), vermag die Trypsinverdauung aufzuhalten, in der nämlichen Weise wirkten Proteïnstoffe, welche mit Salzsäure eben gesättigt worden waren. Die Fibrin verdauende Kraft des neutralisierten Pankreassaftes wird durch die Anwesenheit von Ochsengalle gar nicht, diejenige des alkalisch gemachten Pankreassaftes nur sehr wenig beeinfluſst. In ähnlicher Weise wie die Galle wirken hierbei die Natriumsalze der Taurocholsäure und Glykocholsäure.

Bei einem Versuche, in welchem Pankreassaft, dessen Proteïnstoffe mit Salicylsäure gesättigt waren (es war 0,1 p. c. gebundene Säure vorhanden), auf Fibrin bei Anwesenheit von (10 p. c.) frischer Galle einwirkte, machte sich eine gröfsere Lösungsfähigkeit des Fibrins bemerkbar. (Amer. Chem. Journ. **7**. 36—52. Sheffield-Laboratorium von Yale-College.)

Kleine Mitteilungen.

Die Gewinnung der edlen Metalle auf den Harzer Hütten, von LUUYT. Die nassen Prozesse zur Gewinnung von edlen Metallen und von Kupfer bürgern sich auf den Hüttenwerken immer mehr und mehr ein, so auch auf den Ober- und Unterharzer Hütten. Die Gewinnung von Silber, Kupfer und Gold auf letzteren bildet den Gegenstand einer Abhandlung des Vf's. Nach einer kurzen Beschreibung des Verfahrens zur Gewinnung der kupfer-, silber- und goldhaltigen Produkte aus den Erzen durch Schmelz- und Abtreibeprozesse behandelt derselbe die nachstehenden Operationen zur weiteren Verarbeitung der erwähnten Produkte in dem Jahre 1882 ausführlich:

1. *Entsilberung des Werkbleies zu Altenau und Lautenthal.*

Zersetzung des Werkbleies durch Zink in Armblei und eine Legierung von Silberzinkblei, Raffination des Armbleies zur Entfernung von Zink und Antimon durch Wasserdampf, Umwandlung der Tripellegierung durch Wasserdampf in Reichblei zum Abtreiben der Oxyde, Digestion

der silberhaltigen Blei- und Zinkoxyde nach SCHNABEL's Verfahren mit kohlensaurem Ammoniak, Abscheidung der zum Abtreiben gelangenden unlöslichen Oxyde mittels Filterpressen und Auswaschen mit heifsem Wasser und Wasserdampf, Ausfällen von Kupfer aus der konzentrierten ammoniakalischen Zinklösung durch Zink, Destillation der ammoniakalischen Zinklösung zur Erzielung von basischem Zinkcarbonat und regeneriertem Ammoniak (Gefäfse: Destillateur, Dephlegmator, Kondensatoren, WOOLF'sche Flaschen und Dampferzeuger, Ersetzung der von dem Zinkoxyd zurückgehaltenen Kohlensäure durch Entwicklung solcher aus gebranntem Kalk und Einleiten in das bei der Destillation erhaltene Ammoniak, Glühen des basischen Zinkcarbonates in einem Gasflammofen; Betriebskosten.

2. *Entsilberung des Schwarzkupfers.*

a. Oberharz. Verblasen und Granulieren des aus der Bleisteinarbeit kommenden Schwarzkupfers im grofsen Gaarherde, Behandlung der Granalien mit 96—97 p. c. Cu und 0,20—0,40 p. c. Ag mit Schwefelsäure, Gewinnung von Kupfervitriol und aus Mutterlaugen davon von Nickelvitriol, Auswaschen des 50 p. c. Bleisulfat und 3 p. c. Silber enthaltenden Rückstandes, Verschmelzen desselben im 5 förmigen, 5,66 m hohen Schachtofen (Beschickung für 24 Stunden; Rückstand 5000, Glätte 1000, gerösteter Bleistein 800, gerösteter Schwefelkies 500, Bleischlacke 10 000, Kupferschlacke 4000, Koks 3850 kg), Abtreiben des Werkbleies, Abgeben des Steines zur Schwarzkupferarbeit.

b. Unterharz. Verfahren wie zu Altenau; 1 t Granalien giebt 3,800 t Kupfervitriol mit 2,4 t Schwefelsäure von 50° B.

3. *Sonstige Entsilberungsprozesse.*

a. Für Blei: KEITH's Prozefs. Derselbe hat zu Lautenthal keine günstigen Resultate ergeben.

b. Für Kupfererze; CLAUDET's Prozefs, zu Oker ausgeführt, erfordert eine chlorierende Röstung der silberarmen, bereits abgerösteten kiesigen Kupfererze, Auslaugen, Fällung des Silbers durch eine bestimmte Menge von Jodnatrium, Digestion des Jodsilbers mit Schwefelnatriumlösung, wobei sich Jodnatrium regeneriert, Eintränken des Schwefelsilbers.

c. Für Kupfer: Elektrolytischer Prozefs. Gieisen des Schwarzkupfers in 0,80 m lange, 0,70 m breite und 5—6 cm dicke Platten, welche, an den positiven Pol gebracht, in ein Kupfersulfatbad eintauchen.

4. *Raffination des Blicksilbers und Goldausscheidung.*

a. Oberharz. Feinbrennen des Blicksilbers in einem kleinen Gebläseflammofen, Auflösen des raffinierten Silbers in Schwefelsäure im Eisenkessel, Ausfällen des Silbers aus der Silbersulfatlösung durch Eisenblech, Auslaugen, Pressen, Trocknen und Schmelzen des Fällsilbers in Thontiegeln, Krystallisierenlassen der von Silberteilchen gereinigten Eisensulfatlösung, Kochen des Fällgoldes mit Schwefelsäure, Auflösen desselben in Königswasser, Fällen mit Eisenvitriollösung, Auswaschen und Schmelzen des Fällgoldes.

b. Unterharz. Feinbrennen des Blicksilbers unter der Muffel, Lösen der Granalien in Porzellangefäfsen, Fällen des Silbers durch Kupfer, wiederholtes Auskochen des Goldes mit Schwefelsäure, Auswaschen, Trocknen und Schmelzen im Graphittiegel.

5. Statistik der Hüttenproduktion des Harzes im Jahre 1881.

(Ann. des mines 1884; B.- u. H.-Z. **44.** 232—33.)

Das Zerschneiden von Glasröhren mit grofsem Durchmesser. Man schlinge um eine Glasröhre von 10 cm Durchmesser und darüber, welche man sonst nur schwer durchschneiden kann, einen Eisendraht von 0,5 mm Stärke. Die Enden dieses Eisendrahtes verbinde man mit einer Elektrizitätsquelle, doch so, dafs der Eisendraht sich eng an die Glasröhre anschmiegt. Läfst man dann durch den Eisendraht einen Strom gehen, genügend stark, um den Draht zum Glühen zu bringen, und tropft etwas Wasser auf die Röhre in der Nähe des Drahtes, so springen die Röhren mit grofser Sauberheit längs der Berührung mit dem Eisendrahte. Das Experiment gelingt um so besser, je dicker das Glas ist. (La Nature; Beibl. **9.** 360.)

Clarke's elektrischer Gasanzünder. Derselbe ist äufserst einfach und bequem zu handhaben und besteht aus einem 4 cm starken und 20 cm langen Ebonitcylinder, welcher als Griff für die Hand dient und eine längere oder kürzere Stange trägt, an deren Ende sich die Zündfunken zeigen.

Der Ebonitcylinder ist hohl und besteht aus zwei Hälften, von denen die untere eine Chlorsilberbatterie, und die obere eine RHUMKORFF'sche Induktionsspule enthält.

Die Zusammensetzung der Chlorsilberbatterie ist nicht vollkommen bekannt, doch wird dieselbe wohl aus Zink und Chlorsilber bestehen. Diese Hälfte des Hohlcylinders ist hermetisch

geschlossen und trägt am Ende Kontaktstücke für die daran angesetzte zweite Cylinderhälfte. Der elektrische Strom wird von der Batterie direkt in die Induktionsspule eingeleitet, wobei zur Herstellung des Kontaktes ein federnder Knopf dient, welcher bei einfachem Niederdrücken mit dem Finger den Kontakt mehrmals schließt und öffnet, so daß in der Induktionsspule mehrere Funken kurz hintereinander erzeugt werden.

Die am Cylinder angesetzte Stange besteht aus einem Metallrohre und einem darin isolierten Leiter, welcher mit den Enden des dünnen Drahtes der Induktionsspule verbunden sind. Am oberen Ende ist die Zündstange durchbrochen und findet hier die Funkenbildung bei Benutzung des Apparates statt.

Um die Zündvorrichtung zu benutzen, hält man das Ende der Zündstange über den geöffneten Gasbrenner und drückt auf den erwähnten Knopf. Die entwickelten Induktionsfunken werden das ausströmende Gas entzünden. Mit einer einzigen Batterieladung sollen bis 30 000 Induktionsfunken erzeugt werden können. Der Apparat ist jedenfalls recht handlich und bequem, und ist besonders auch wertvoll, da derselbe durch Luftzug etc. in seiner Funktion nicht gestört wird. (Ztschr. f. Elektrotechnik **3**. 288.)

Notiz über die Darstellung eines künstlichen Honigs, von H. HAGER. Vor etwa 15 Jahren experimentierte Vf. mit verschiedenen Stärkemehlarten, aus den Früchten verschiedener Pflanzen entnommen. Der Zweck dieser Experimente war, über einige Punkte bei der Stärkezuckerfabrikation zu gunsten einer Fabrik eine Erklärung zu finden. Hierbei machte er die Beobachtung, daß die Mineralsäuren eine etwas abweichende Einwirkung auf Stärkemehl zeigten, als mehrere der kräftigen organischen Säuren, auch aus der Einwirkung der Oxalsäure auf Weizenstärkemehl, Maisstärkemehl, Buchweizenmehl etc. erhielt Vf. Zuckermassen, welche in einer gewissen Konzentration nach zwei- bis dreiwöchentlicher Aufbewahrung einem alten Honig total ähnlich waren, natürlich nach Aussehen und Geschmack.

Um der Honigfälschung keinen Stützpunkt zu gewähren, hat er darüber geschwiegen und nur einigen seiner Freunde Mitteilungen gemacht. Seit einigen Jahren ist der Honig, hauptsächlich der amerikanische, einer eigentümlichen Gefahr der Verfälschung ausgesetzt, nämlich der Verfälschung mit Maisstärkezucker. Aus Nordamerika erhielt Vf. vor etwa einem Jahre die Nachricht, daß in Nordamerika aus Maismehl ein Sirup fabriziert werde, welchen man an Stelle des Honigs viel gebrauche. Vor kurzer Zeit kam ihm eine Zeitschrift zur Hand, in welcher die Maiszuckerangelegenheit erwähnt war, mit der Notiz, daß der Maiszuckersirup dem Honig ähnlich sei, und aus Amerika der Honig, mit gleichviel Maiszuckersirup gemischt, als amerikanischer Honig nach Europa gebracht werde, daß ferner die Fabrikation des Maiszuckersirups von den Fabrikanten auch als Geheimnis gewahrt werde.

Unter diesen Verhältnissen hält Vf. es für seine Pflicht, dieses Geheimnis nach seinen Erfahrungen zu veröffentlichen, nämlich in Stelle der Schwefelsäure zur Umsetzung des Stärkemehles in eine dem Honig ähnliche Glykose die Oxalsäure und kein Kartoffelstärkemehl zu verwenden.

Sollte nun auch diese seinen Erfahrungen entsprechende Annahme nicht die richtige sein, das Geheimnis in anderer Weise zur Ausführung kommen, so mahnt es, auf eine Verfälschung des aus Amerika kommenden Honigs Acht zu nehmen. (Pharm. Centralh. **26**. 303.)

Verwendung von Magnesium für bengalische Flammen. Die Chemische Fabrik auf Aktien, vormals E. SCHERING in Berlin, empfiehlt in einem Rundschreiben folgende Flammenmischungen:

Für weißes Feuer	1 Tl. Schellack 6 Tle. salpetersaurer Baryt 2,5 p. c. Magnesiumpulver	beide zusammengeschmolzen und dann gemahlen
Für rotes Feuer	1 Tl. Schellack 5 Tle. salpeters. Strontian 2,5 p. c. Magnesiumpulver	beide zusammengeschmolzen und dann gemahlen.

Diese Flammenmischungen verwendet man entweder in der Weise, daß man dieselben, je nachdem man größeren oder geringeren Erfolg erzielen will, in Streifen von etwa Fingerbreite streut und diese an einem Ende anzündet, oder aber, indem man sie in Zinkröhren füllt und so Magnesiumfackeln herstellt. Bei Gelegenheit des Fackelzuges, welcher am 31. März d. J. zu Ehren des Fürsten Bismarck veranstaltet wurde, beteiligte sich diese Fabrik mit 1000 Stück solcher Magnesiumfackeln. Diese waren 1,5 m lang, 2 cm dick und hatten Hülsen aus ganz dünnem Zinkbleche Nr. 2; letzteres verbrennt mit der Füllung. (Pol. J. **256**. 518—19.)

Wirkung des Lichtes auf Chlorsilber, von SPENCER B. NEWBURY. Um zu untersuchen, ob durch die Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber ein Silbersubchlorid oder metalli-

sches Silber gebildet wird, wurden 10 g Chlorsilber unter Wasser einige Tage lang dem Sonnenlichte exponiert. Während dieser Zeit wurde die Flüssigkeit häufig umgerührt und beständig ein Luftzug durch dieselbe geleitet. Eine kleine Quantität der durch die Belichtung gebildeten tief purpurroten Substanz, in Ammoniakflüssigkeit gelöst, lieferte einen Silberniederschlag von 2,94 p. c. des verarbeiteten Quantums, was einen Chlorverlust von 0,96 p. c. ergiebt. Es sollte nun das Zersetzungsprodukt durch Auflösen des unveränderten Silbersalzes, gerade wie beim Fixieren eines photographischen Bildes, isoliert werden. Als Reagenzien wurden hierzu gebraucht: unterschwefligsaures Natron, Cyankalium und Chlornatrium. Als Resultat ergab sich jedesmal nur metallisches Silber. Selbst eine kalte konzentrierte Lösung von Chlornatrium, die häufig erneuert wurde, löste schließlich die letzte Spur des Chlorsilbers und gab einen Niederschlag von grauem, fein verteiltem metallischen Silber.

Diese Versuche lassen also darauf schließen, daß unter dem schwärzenden Einflusse des Lichtes auf Chlorsilber kein Silbersubchlorid, sondern metallisches Silber gebildet wird. Andernfalls müßte man annehmen, daß das Subchlorid durch die Wirkung einer kalten Chlornatriumlösung in Silber und Chlorsilber zersetzt wird, ein Vorgang, der zum mindesten höchst unwahrscheinlich ist.

Der einzige Umstand, der für das Vorhandensein von Silbersubchlorid spricht, ist der, daß sich das geschwärzte Gemisch nicht in Salpetersäure löst. Diesen Umstand führt jedoch v. Bibra gerade als Beweis an, daß die Substanz kein Subchlorid ist, da sein aus reduziertem Silber bereitetes Subchlorid (citronensaures Silber wird in einem Strome von Wasserstoff erhitzt und das Produkt mit Salzsäure behandelt) durch Salpetersäure zersetzt wird.

Man hat auch die Vermutung ausgesprochen, das Silber könne in passiver Gestalt vorhanden sein, aber es ist doch wahrscheinlicher, daß die Wirkung der Säure durch die Gegenwart einer großen Menge von unlöslichem Chlorsalze nur verzögert wird. Dazu kommt noch, daß fortgesetztes Kochen mit verdünnter Säure das Silber teilweise löst. Eine Probe von geschwärztem Chlorsilber, welches bei Behandlung mit Ammoniak 2,94 p. c. Silber ergab, zeigte nach dem Kochen unter dreimaligem Zusatze frischer verdünnter Salzsäure 2,74, resp. 2,26 und 1,98 p. c. (Phot. Arch. **26**. 179—80.)

Inhalt: Berthelot und André, Untersuchungen über die Vegetation 649. — Carnelley und J. Schlerschmann, Einfluß von Zug auf die chemische Wirkung 641. — Chittenden, R. H., und G. W. Cummins, Einfluß der Galle, Gallensalze und Gallensäure auf die Stärke- und Proteïnverdauung 653. — Clarke's elektrischer Gasanzünder 654. — Divers, Ed., und T. Haga, Verhalten v. Zinnchlorür zu Stickoxyd und Salpetersäure 641. — Hager, H., Darstellung eines künstl. Honigs 655. — Horbaczewski, J., Künstl. Harnsäure und Methylharnsäure 647. — Jochum, P., Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons auf Metallsalze 642. — Linnemann, Ed., Das Oxydationsprodukt des Propylenoxydes durch Silberoxyd 646. — Luuyt, Gewinnung der edlen Metalle auf den Harzer Hütten 658. — Michael, A., und J. Wing, Konstitution des Additionsproduktes von Chlorwasserstoffsäure zu Äthylcyanid 647. — Michael, A., und G. M. Palmer, Eigenschaften des Phenylsulfonessigäthers 648. — Newbury, Sp. B., Wirkung des Lichtes auf Chlorsilber 655. — Ramsay, W., Nichtexistenz des Salpetrigsäureanhydrids im gasförmigen Zustande 641. — Verwendung von Magnesium für bengal. Flammen 655. — Vortmann, G., Beiträge zur Kenntnis der Kobaltammoniumverbindungen 644. — Zerschneiden von Glasröhren mit großem Durchmesser 654. — Zikes, H., Chlorhydrine des Butenylglycerins 646.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraße 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 8 gelangt Anfang September zur Ausgabe.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig

№ 36. **Chemisches** 9. Septemb. 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Hugo Meyer, *Über den jährlichen Gang der Luftfeuchtigkeit in Norddeutschland.* Der Vf. hat einen ersten Versuch, den jährlichen Gang der Luftfeuchtigkeit in Norddeutschland zu ermitteln, in einer Arbeit gemacht, welcher er die vieljährigen Beobachtungen aus 27 möglichst vorteilhaft verteilten Stationen zu grunde legte. Er hat für diese aus den täglich dreimaligen Beobachtungen die Monatsmittel der absoluten Feuchtigkeit, der relativen Feuchtigkeit und eines neuen Faktors, nämlich des Sättigungsdefizits, berechnet, d. h. derjenigen Dampfmenge, welche bei den herrschenden Verhältnissen die Luft noch aufzunehmen im stande ist. Aus den in Tabellen zusammengestellten Werten ergaben sich folgende allgemeinere Resultate:

Der jährliche Gang der absoluten Feuchtigkeit ist in Norddeutschland ein aufserordentlich gleichmäfsiger, er schliefst sich dem der Temperatur eng an. Überall erreicht die absolute Feuchtigkeit ihren kleinsten Wert im Januar, den gröfsten im Juli; nur auf Helgoland und wahrscheinlich auch auf Borkum fällt das Maximum auf den August, und in der westlichen Küstenregion ist der Dunstdruck im Juli und August derselbe. Die Vergleichung der vier Jahreszeiten ergiebt eine grofse Änderung des Dampfdruckes beim Übergange vom Frühling zum Sommer, eine geringere vom Sommer zum Herbst und die kleinste vom Winter zum Frühling. Das Jahresmittel schwankt zwischen 6,1 mm und 7,8 mm. Durch hohen Feuchtigkeitsgehalt zeichnen sich die westlichen Orte aus; die geringste Dampfspannung zeigen die Bergstationen; im allgemeinen nimmt die absolute Feuchtigkeit von Westen nach Osten hin ab. Die jährliche Amplitude ist im allgemeinen im Osten gröfser, als im Westen.

Der jährliche Gang der relativen Feuchtigkeit ist etwas weniger gleichmäfsig, als der des Dunstdruckes. Bei allen Stationen fällt der Wert der relativen Feuchtigkeit vom Maximalbetrage im Dezember oder im Januar ganz gleichförmig mehr oder weniger steil bis zum Minimum im Mai (einige haben das Minimum im Juni, oder im Mai und Juni gleiche Werte). Das Anwachsen zum Maximum erfolgt bei den meisten Stationen anfangs etwas langsam, erst später, etwa vom September an, ist die Zunahme eine sehr rasche. Der mittlere Wert der relativen Feuchtigkeit ist im Sommer am kleinsten, im Winter am gröfsten. Das Jahresmittel hat den gröfsten Wert an den Küsten und in deren Nachbarschaft und nimmt hier von Osten nach Westen zu, aufserdem ist das Mittel hoch auf den Bergstationen. Die Amplitude der jährlichen Schwankung ist im allgemeinen dort am kleinsten, wo das Jahresmittel am gröfsten ist.

Der jährliche Verlauf des Sättigungsdefizits schliefst sich, wie der der absoluten Feuchtigkeit, dem Gange der Temperatur auf das engste an. Der kleinste Wert liegt im Winter (Dezember oder Januar), der gröfste Wert fällt in den Sommer, in den Juli. Bemifst man die Trockenheit des Klimas nach der Gröfse des Sättigungsdefizits, so ist der Sommer am trockensten, der Winter die feuchteste Jahreszeit; der Frühling ist trockner als der Herbst.

Die Amplitude ist im Binnenlande gröfser, als an der Küste, in der Ebene gröfser, als an höher gelegenen Orten, im Osten gröfser, als im Westen. (Meteorolog. Ztschr. **2**. 153.)

J. M. Eder, *Spektrographische Untersuchung von Normallichtquellen und die Brauchbarkeit der letzteren zu photochemischen Messungen der Lichtempfindlichkeit.* Zur Photometrie der optischen Helligkeit verschiedener Lichtquellen schlug HEFNER-ALTENEK, und nach ihm SIEMENS eine Flamme von Amylacetat von einer Flammenhöhe von 40 mm und einem Baumwolldochte von 8 mm Durchmesser vor (Elektrotechn. Ztschr. **5**. 20), welche ein sehr regelmäfsiges, konstantes Licht giebt. ABNEY (Photographic News 1884. 787), und V. SCHUMANN (Photogr. Wochenbl. 1885. 34) empfehlen diese Lichtquelle auch zur Bestimmung der photographischen Empfindlichkeit verschiedener Präparate, d. h. zur „Sensitometrie."

Um die Brauchbarkeit des in einer Lampe brennenden Amylacetats zu photochemischen Zwecken zu untersuchen, photographierte Vf. das Spektrum in einem grofsen STEINHEIL'schen Glasspektrographen und verglich die Intensität der einzelnen Teile dieses Spektrums mit derjenigen des Sonnenlichtes und anderer Normallichtquellen, welche in der Photographie gebräuchlich sind, namentlich dem Kerzenlichte, dem blau phosphoreszierenden Schwefelcalcium und dem Magnesiumlichte. Es ergab sich, dafs das brennende Amylacetat relativ sehr arm an violetten und ultravioletten Strahlen (im Vergleiche mit dem Sonnenlichte) ist, und dafs die relative Helligkeit im Blau sehr überwiegt. Sehr stark ist auch die Helligkeit im Grün, Gelb und Rot; jedoch wirken diese Farben auf ungefärbtes Bromsilber nur wenig ein.

Die Photographie des Spektrums einer gewöhnlichen leuchtenden Gasflamme gleicht sehr derjenigen des Amylacetats; es zeigt jedoch eine etwas gröfsere relative Helligkeit im Violett. Das photographierte Spektrum des phosphoreszierenden Schwefelcalciums (WARNERKE's Sensitometer) beschränkt sich auf ein schmales Band zwischen G und F im Blau, welches gegen Violett und Grün hin verschwindet.

Das Verhältnis der Empfindlichkeit verschiedener lichtempfindlicher Substanzen schwankt sehr bedeutend, je nach der Qualität der Lichtquelle. Diese Schwankungen sind so bedeutend, dafs sie beim ungefärbten Bromsilber und beim eosinhaltigen Bromsilber das Hundertfache ausmachen können, je nachdem man es bei Tageslicht oder gelbem Natriumlichte prüft. Bei Chlor- und Bromsilbergelatine schwankt z. B. das Verhältnis der Empfindlichkeit beider um das Zehnfache, bei Brom- und Jodbromsilbergelatine um das Zwei- bis Vierfache, je nachdem man bei Tageslicht oder bei Amylacetatlicht (oder was ungefähr dasselbe ist, bei Gas- oder Kerzenlicht) die sensitometrische Vergleichung vornimmt.

Der Schlüssel zu dieser Erscheinung liegt selbstverständlich in der verschiedenen Farbenempfindlichkeit der einzelnen photographischen Präparate; so z. B. hat Chlorsilbergelatine das Maximum der Lichtempfindlichkeit für die Grenze des sichtbaren und Ultraviolett, Bromsilbergelatine für Hellblau; nasses Jodbromcollodium liegt zwischen beiden. Wenn nun auch die Spectra der verschiedenen Lichtquellen eine abweichende Helligkeit in den verschiedenfarbigen Teilen ihres Spektrums zeigen, so müssen wohl bedeutende Schwankungen im Verhältnisse der Lichtempfindlichkeit auftreten.

Weiter folgt daraus, dafs weder die sensitometrischen Bestimmungen bei Gas- oder Amylacetatlicht, noch jene bei blauem Phosphoreszenz- oder bei Magnesiumlichte, auch für Tageslicht Geltung haben. In einigen Fällen nähern sich die Resultate des Amylacetatlichtes mehr dem Tageslichte, als dem Phosphoreszenzlichte, in anderen Fällen aber nicht. Arbeitet man dagegen mit ein und derselben Silberverbindung (z. B. Bromsilber) in verschiedenen molekularen Zuständen von verschiedenen Lichtempfindlichkeitsgraden, so sind die Resultate nicht so abweichend. Wenn die Empfindlichkeit einer durch Digestion „gereiften" Bromsilbergelatine bei der Probe in WARNERKE's Sensitometer (Phosphoreszenzlicht) sich als zweimal so empfindlich, als vor dem „Reifen" erwies, so wurde ungefähr dasselbe Resultat bei Tageslicht gefunden. Für solche Fälle wird sich der Gebrauch von WARNERKE's Sensitometer oder anderen derartigen Instrumenten noch immer empfehlen, wenn es sich um keine absolut genauen Zahlen handelt. (Monatsh. f. Chem. **6**. 363—68. 23. April. [13. Juni.] Wien.)

L. Bell, *Notizen über das Absorptionsspektrum des Stickstoffperoxydes.* Die Versuche des Vf's. lehren, dafs bei steigender Temperatur die Absorption im Spektrum des Stickstoffperoxydes zunimmt, woraus Vf. schliefst, dafs die Verbindung N_2O_4 keine Absorption hervorbringe, zumal die Absorptionsstreifen auch bei denjenigen Temperaturen dieselben sind, bei welchen das Molekül N_2O_4 nicht mehr bestehen kann. Eine Absorption kommt daher nur dem Körper NO_2 zu, wogegen N_2O_4 farblos ist, und wenn dieses anwesend ist, nur als Verdünnungsmittel wirkt. (Amer. Chem. Journ. **7**. 32—35.)

L. Bell, *Spektroskopische Bestimmung von Lithium.* Zu dieser Bestimmung dient eine Lösung von Lithiumchlorid, welche man sich aus dem Lithiumcarbonat darstellt und im Kubikzentimeter 0,0265 mg Lithiumoxyd enthält. 10 ccm von dieser Lösung werden solange verdünnt, bis das Spektrum eben verschwindet. Die zu untersuchende Lösung wird in gleicher Weise behandelt, und aus der zum Verschwinden des Spektrums notwendigen Verdünnung ihr Lithiumgehalt berechnet. Für diese Bestimmungen müssen stets dieselben Versuchsbedingungen eingehalten werden. Die Lösungen werden in einem kleinen Platinrohre, welches nicht verändert werden darf, in die Flamme eingeführt; der BUNSEN-Brenner soll während des Versuches nicht reguliert werden, und muſs stets derselbe Teil der Flamme benutzt werden. Die Verdünnung soll so weit fortgesetzt werden bis der Streifen in jedem Falle winzig, aber konstant und eben noch sichtbar ist. (Amer' Chem. Journ. **7**. 35—36.)

W. A. Shenstone, *Ein modifizierter Bunsenbrenner.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 378 bis 380. Juni; C.-Bl. 1885. 418.)

H. N. Morse, *Zwei Apparate, welche es gestatten, leicht und richtig das Gasvolum über Wasser abzulesen.* (Amer. Chem. Journ. **7**. 58—60.)

R. J. Friswell, *Versuche mit Bechergläsern aus Hartglas.* Die Versuche wurden elf Monate lang mit zwanzig Bechergläsern aus Hartglas fortgesetzt. Es hat sich daraus die vollständige Unbrauchbarkeit derselben für Arbeiten im chemischen Laboratorium ergeben. (Chem. N. **52**. 5—6. 3. Juli. [18. Juni.] London, Chem. Soc.)

2. Allgemeine Chemie.

Mitteilungen über die Organisation des „Laboratoire Municipal" der Stadt Paris und die in demselben ausgeführten Arbeiten. Aus dem offiziellen Berichte an den Polizeipräfekten von Paris. Mitgeteilt von **C. A. Martius**. Entstehungsgeschichte, Gründung und Entwicklung des Laboratoriums. — Budget und Personal. — Thätigkeit des Laboratoriums. (Chem. Ind. **8**. 207—12.)

W. W. J. Nicol, *Gleichgewicht in Salzlösungen.* Wenn zwei Salze mit verschiedenen Metallen und verschiedenen Säureradikalen MR und $M'R'$ in Lösung zusammengebracht werden, so ist einer der folgenden Gleichgewichtszustände möglich: 1. $MR + M'R'$ keine Änderung; 2. aus $xMR + yM'R'$ wird $xMR' + yM'R$, vollständige Wechselzersetzung; 3. aus $xMR + yM'R'$ wird $(x-z)\,MR + (y-z)\,M'R' + M'R + zMR'$ (wo $x = y > z$), partielle Wechselzersetzung.

Der Vf. stellt nun seine Versuche in der Weise an, daſs er Lösungen von allen vier Salzen mit derselben molekularen Zusammenstellung herstellt, ihr spez. Gewicht δ bestimmt und hieraus ihr Molekularvolum. (Molekularvolum $= (xm + 1800)/\delta$, wo x die Zahl der Salzmoleküle (m) (in Grammen) in 100 H_2O (1800) bezeichnet.) Bezeichnet man diese Volume mit a, b, c, d, so ist 1. $MR + M'R' = a + b = A$; 2. $MR' + M'R = c + d = B$. Es werden die Molekularvolume von 1. und 2. nach dem Mischen bestimmt und jedesmal derselbe Wert V gefunden. Ist nun $V < A$ und $A < B$, so kann das Paar mit dem gröſseren Molekularvolum nicht vorhanden sein. Als Resultat ergiebt sich, daſs bei der Mischung von derartigen Salzlösungen (z. B. 5 $NaNO_3$ + 5 KCl etc.) das Bestreben vorherrscht, das System mit dem kleinsten Volum zu bilden, und werden dann nur zwei Salze in der Lösung vorhanden sein. Indessen unter gewissen Bedingungen bei konzentrierten Lösungen, oder wenn aus irgend einem Grunde eines der vier möglichen Salze in der Nähe seines Sättigungspunktes ist, gilt dies nicht mehr; alsdann ist eine bestimmte Menge des am wenigsten (oder am meisten) löslichen Salzes in der Lösung, wodurch die Existenz aller vier Salze bedingt wird. (Philos. Mag. **17**. 150—56; Beibl. **9**. 382.)

De Forcrand, *Bildungswärme der alkalischen Alkoholate.* Der Vf. hat früher Mitteilungen über die Bildungswärme des Natriumäthylates und Natriummethylates, sowie des zweibasischen Natriumglykolates gemacht. Es ging aus diesen ersten Bestimmungen hervor, daſs das Wassermolekül H_2O_2, welches in der Formel der Alkohole, $C_{2n}H_{2n}(H_2O_2)$, oder der Alkoholsäuren, $C_{2n}H_{2n-2}(H_2O_2)(O_2)$, enthalten ist, indem es auf das Natrium oder das Natron einwirkt, um Alkohol zu bilden, ungefähr ebenso viel Wärme entwickelt, als wenn dasselbe Wassermolekül isoliert auf das Metall oder das Oxyd wirkte. Er hat jetzt weitere Untersuchungen angestellt, um zu finden, ob diese Analogieen bestehen bleiben, wenn man statt Natrium ein anderes Alkalimetall, oder statt des Methyl-, resp. Äthylalkohols einen höheren Alkohol derselben Reihe anwendet. Da die Bildungswärme der Oxyde der drei Alkalimetalle bekannt ist, so kann sie zur Vergleichung dienen.

Der Vf. giebt in der vorliegenden Arbeit die Resultate, welche er erhalten hat, indem

er die Wärme bestimmte, welche entwickelt wird, wenn man in einem grofsen Überschusse der betreffenden Alkohole eines der Metalle: Natrium, Kalium oder Lithium auflöst, nach der Gleichung:

$$M \text{ fest} + (m + 1)\, C_{2n}H_{2n}(H_2O_2) \text{ flüssig} = H \text{ Gas} + C_{2n}H_{2n}(MHO_2) \text{ gelöst in } m\, C_{2n}H_{2n}(H_2O_2).$$

Für m wurden stets 60 Äq. genommen, nachdem man sich überzeugt hatte, dafs dieser Überschufs ausreichend ist, um durch die Addition einer neuen Quantität Alkohol keinen weiteren thermischen Effekt mehr zu bewirken.

Der kalorimetrische Apparat, welcher zu den Untersuchungen diente, ist ein kleines Kölbchen von dünnem Glase und 150 ccm Inhalt, verbunden mit einem schlangenförmig gewundenen Rohre von 1,50 m, welches die Flasche umgiebt. Dieses Schlangenrohr kommuniziert mit einem Ableitungsrohre, durch welches man die austretenden Gase über Quecksilber auffangen kann. Der Wasserwert des Apparates beträgt 13 g. Er taucht fast vollständig in 500 ccm Wasser innerhalb eines Platinkalorimeters von 1 l Inhalt. Mittels einer sehr einfachen Vorrichtung hängt man vor dem Versuche das gewogene Stück des betreffenden Metalles mittels eines gewundenen Platindrahtes auf, so dafs man durch bloſses Senken eines Glasröhrchens das Metall dann in die Flüssigkeit eintauchen kann.

Folgende Resultate wurden bei +20° erhalten.

Methylalkohol. Derselbe wurde durch Destillation gereinigt, in Oxaläther umgewandelt, regeneriert und entwässert:

Auflösung von	Na	+ 48,03 cal
„	K	+ 50,93 „
„	Li	+ 55,10 „.

Äthylalkohol. Der wasserfreie Alkohol, welcher durch Destillation des alkoholischen Bariumäthylates erhalten wurde:

Auflösung	von Na . .	+44,70 cal
„	von K . . .	+49,25 cal.
„	von Li . .	+51,50 cal.

Die letzte Zahl (+ 51,50) ist etwas ungenau, wegen der Langsamkeit der Auflösung; indessen liegt der wahre Wert sicher zwischen + 51 cal und + 52 cal.

Für die höheren Homologen ist die Auflösung des Lithiums so langsam, dafs eine Bestimmung unmöglich wird.

Propylalkohol (durch Gärung).

Siedepunkt + 97,5° bis + 98° (bei 765 mm)
Spez. Gewicht 0,802 (t = + 24°)

Auflösung von	Na . . .	+42,35 cal
„	K . . .	+47,68 „.

In den übrigen Alkoholen konnte nur das Kalium aufgelöst werden, da das Natrium zu langsam angegriffen wird.

Isobutylalkohol (durch Gärung). Siedep. +108 bis +108,5° (bei 765 mm); spez. Gewicht 0,800 (t = +24°):

Auflösung von K. . . . +41,88 cal.

Amylalkohol (durch Gärung). Siedep. +130,1° bis +130,8° (bei 765 mm), spez. Gew. 0,808 (t = +26°):

Auflösung von K. . . . +45,24 cal.

Diese drei Alkohole, welche der Vf. durch PUCHOT erhalten hat, stammen von den Versuchen, welche IS. PIERRE und PUCHOT über die Gärungsalkohole ausgeführt haben. Sie wurden durch Destillation sorgfältig gereinigt, durch geschmolzenes Kaliumcarbonat entwässert und destilliert.

Es mufste nun noch die spezifische Wärme des Propyl- und Isobutylalkohols bestimmt werden. Der Vf. fand zwischen +20° und +50°:

$C_3H_8O_2$ . . .	0,593 für 1 g oder 35,58 für 1 Äq. = 60 g
$C_5H_{10}O_2$ . . .	0,610 für 1 g oder 45,14 für 1 Äq. = 74 g.

Für die Auflösung der obigen drei Metalle in Wasser erhielt BERTOFF folgende Zahlen:

Na . . . +43,10 cal K . . . +47,80 cal Li . . . +48,80 cal.

Es muſs bemerkt werden, daſs der Isobutyl- und der Amylalkohol nicht die normalen primären Alkohole sind; deshalb muſs man die für sie erhaltenen Zahlen auſser betracht lassen, weil sie mit den drei ersteren nicht vergleichbar sind.

Für die übrigen Alkohole sieht man sofort, daſs die dafür erhaltenen Zahlen denen sehr nahe stehen, welche man beim Lösen in Wasser erhält, aber regelmäſsig um ein geringes kleiner werden, je höher das Molekulargewicht steigt; ferner ergiebt sich, daſs das Lithium immer etwas mehr Wärme entwickelt, als das Natrium; die durch das Kalium entwickelte steht zwischen beiden.

Zieht man die Differenzen der durch ein und dasselbe Metall entwickelten Wärmen, wenn man von einem Alkohol der Reihe $C_{2n}H_{2n}(H_2O_2)$ zu einem anderen übergeht, so findet man:

Für das Natrium:

Von n = 1 bis n = 2 . . . . —3,33 cal
Von n = 2 bis n = 3 . . . . —2,35 cal.

Für das Kalium.

Von n = 1 bis n = 2 . . . . —1,68 cal
Von n = 2 bis n = 3 . . . . —1,57 cal.

Für das Lithium.

Von n = 1 bis n = 2 . . . . —3,60 cal.

(C. r. **101**. 318—21. [27.*] Juli.)

Guntz, *Bildungswärme des Antimonbromürs und Antimonjodürs.* Um diese zu bestimmen, löste der Vf. ein bekanntes Gewicht dieser Verbindungen in sehr verdünnter Fluorwasserstoffsäure (10 g HFl auf 1 kg Lösung), und dann ein entsprechendes Gewicht Antimonoxyd in einer solchen Lösung, daſs der Endzustand derselben wurde wie vorher. Aus den erhaltenen Zahlen läſst sich dann leicht die gesuchte Bildungswärme berechnen. Die Versuche ergaben:

Sb fest + 3 Br Gas = $SbBr_3$ fest . . . +76,9 cal
Sb fest + 3 J Gas = SbJ_3 fest . . . +45,4 cal.

Vergleicht man diese Zahlen mit den von BERTHELOT für die entsprechenden Arsenverbindungen gefundenen, so erhält man:

		Differenz
Sb + Cl_2 = $SbCl_3$ fest . . .	+91,4	+22,0
Sb + Br_2 Gas = $SbBr_3$ fest . .	+76,9	+17,8
Sb + J_2 Gas = SbJ_3 fest . . .	+45,4	+16,6
As + Cl_2 = $AsCl_3$ flüssig . . .	+69,4	
As + Br_2 Gas = $AsBr_3$ fest . .	+59,1	
As + J_2 Gas = AsJ_3 fest . . .	+28,8.	

Es ergiebt sich hiernach eine konstante Differenz von ungefähr 17 cal zwischen den Bildungswärmen der Bromide und Jodide des Arsens und Antimons. Man kann hieraus schlieſsen, daſs die Affinitäten des Antimons denen des Arsens analog, doch etwas gröſser sind. (C. r. **101**. 161. [13.*] Juli.)

3. Anorganische Chemie.

E. Divers und **T. Shimidzu**, *Über die Einwirkung der Pyroschwefelsäure auf gewisse Metalle.* Schwefelsäureanhydrid, welches völlig frei von Feuchtigkeit und Schwefelsäure ist, äuſsert keine Einwirkung auf Silber, Quecksilber und Kupfer, wohl aber, wenn eine kleine Menge Schwefelsäure zugegen ist. Silber löst sich leicht in schmelzender Pyroschwefelsäure ohne Gasentwickelung, wobei Silbersulfat und schweflige Säure entstehen, welche beide in der rauchenden Säure gelöst bleiben. Quecksilber verhält sich ebenso, aber da sein Sulfat weniger löslich in Schwefelsäure ist, so beginnt es sich abzuscheiden. Wenn die Quecksilberlösung in Wasser gegossen wird, so erhält man keine Schwefelsäure, sondern metallisches Quecksilber neben Merkurosulfat. Die Ursache dieser

Differenz ist darin zu suchen, daſs die schweflige Säure einen Teil des Merkurosulfates reduziert, sobald beide Substanzen in Berührung mit Wasser kommen.

Die Reaktion zwischen Silber und Quecksilber auf rauchende Schwefelsäure wird jedenfalls durch die Einwirkung des Schwefeltrioxydes auf die Metalle verursacht, da letztere durch kalte Schwefelsäure allein nicht angegriffen werden. Das Metall verdrängt das Radikal Sulfuryl, welches dann als Schwefeldioxyd auftritt:

$$(SO_2)SO_4 + 2Ag = Ag_2SO_4 + SO_2.$$

Reines Schwefeltrioxyd kann nicht auf diese Metalle wirken, weil die Sulfate derselben in jenem unlöslich sind.

Diese Auffassung des Vorganges wird durch das Verhalten des Kupfers zu Pyroschwefelsäure bestätigt. Kupfer wird nur so lange angegriffen, bis es mit einer Schicht von Sulfat und Sulfid bedeckt ist.

Das Kupfersulfat ist fast unlöslich in Schwefelsäure; das Sulfid entsteht aus der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kupfer. Divers hat bereits früher die Ansicht ausgesprochen, daſs die Einwirkung von heiſser Schwefelsäure auf Kupfer, Quecksilber und Silber in Wahrheit in einer Wirkung der betreffenden Metalle auf Schwefeltrioxyd besteht, welches letztere neben Wasser durch die Dissociation der Schwefelsäure bei mäſsiger Erhitzung sich bildet.

Die Gesamtheit dieser Versuche veranlaſste die Vff., für das Schwefeltrioxyd die Formel S_2O_6 vorzuschlagen. (Chem. N. **52**. 7—8. 3. Juli. [18. Juni.] London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **47**. 636. August.)

E. Divers und **T. Shimidzu**, *Über die Konstitution und die Reaktionen des flüssigen Stickstoffdioxydes.* Es ist unwahrscheinlich, daſs, wenn sich heiſses gasförmiges Stickstoffdioxyd, NO_2, zu flüssigem Dioxyd, N_2O_4, kondensiert, die zwei Stickstoffatome sich direkt miteinander verbinden, weil die Verbindung von zwei Stickstoffatomen in dem Elemente selbst, sowie in dessen Verbindungen ein sehr beständiger Körper ist. Dagegen ist auch noch kein Beweis dafür beigebracht, daſs das Peroxyd Nitrosylnitrat, $ON.O.NO_2$ ist. Die einzige Reaktion, welche für diese Konstitution spricht, ist die zwischen dem Peroxyd und der Schwefelsäure:

$$N_2O_4 + H_2SO_4 = HNO_3 + (ON)HSO_4,$$

wobei es in Nitrosylsulfat und Wasserstoffnitrat umgewandelt wird. Eine weitere Thatsache zur Stütze dieser Ansicht liegt in dem Verhalten des Peroxydes zu gewissen Metallen.

Wird Quecksilber mit trocknem gereinigten Stickstoffperoxyd behandelt, so bildet sich Merkuronitrat neben mehr oder weniger Merkurinitrat, unter Entwicklung von Stickoxyd. Silber wird oberflächlich in Nitrat umgewandelt, unter Entwicklung von Stickoxydul; Nitrit wird in keinem Falle gebildet. Die Reaktion besteht demnach in einer Verdrängung des Nitrosyls aus seinem Nitrate durch das Metall. Die Reaktion mit Kupfer scheint ebenso zu verlaufen, doch läſst sie sich weniger leicht bestimmen, wegen der Unbeständigkeit des dabei entstehenden Cupronitrates in Wasser. Wird das Reaktionsprodukt mit Wasser behandelt, so erhält man metallisches Kupfer und Cuprinitrat, und mit konzentriertem Alkali Alkalinitrat und Cuprohydroxyd. Aber es treten noch andere Reaktionen dabei auf, indem das Cuprohydroxyd etwas Nitrat zu Ammoniak reduziert und das Cuprinitrat auf fein verteiltes Kupfer einwirkt und Stickoxyd nebst basischem Cuprinitrat bildet.

Die Vff. haben ferner das Verhalten des Silbernitrates beim Erhitzen von neuem studiert. Das Salz wurde bei Abwesenheit von Luft erhitzt. Die Resultate bestätigen die von Divers früher erhaltenen. Erhitzt man bloſs bis auf 125°, so zersetzt sich das Nitrat langsam in Silbernitrit, Silber und Stickoxyd. Bei stärkerem Erhitzen verwandelt es sich zum gröſseren Teile in Stickstoffdioxyd und Silber, doch wird auch etwas Nitrit und Stickoxyd gebildet. Die früher von Divers angegebenen Thatsachen, daſs Silbernitrit bei vorsichtigem Erhitzen in einem abgeschlossenen Raume durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft in Nitrat übergehen kann, ohne Abscheidung von freiem Silber, weist darauf hin, daſs die Bildung des Nitrates durch die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Silber und nicht durch die Oxydation des Nitrites erfolgt. (Chem. N. **52**. 8. 3. Juli. [18.] Juni. London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **47**. 630—36. Aug.)

E. Divers und **T. Haga**, *Vorläufige Notiz über die Einwirkung von Mercuronitrat auf Stickoxyd und auf Nitrite.* Es ist seit reichlich einem halben Jahrhundert bekannt, daſs Mercuronitrat, wenn es mit einer Lösung von Alkalinitrit versetzt wird, metallisches Quecksilber abscheidet, und diese Reaktion ist bis jetzt allgemein als eine Oxydation des Nitrites durch gleichzeitige Reduktion des Quecksilbersalzes erklärt worden. Die Vff. zeigen, daſs dies nicht der Fall ist.

Wenn reines Stickoxyd bei Ausschluſs von Luft in eine Lösung von Mercuronitrat in verdünnter Salpetersäure geleitet wird, so entsteht ein Niederschlag von metallischem Quecksilber, und Hydroxylamin wird gebildet, dagegen kein Ammoniak. Die Lösung enthält Mercurinitrat. Durch mehrere Stunden lang fortgesetztes Einleiten des Gases erscheinen schöne lange, gelbe Prismen, während das metallische Quecksilber bleibt. Die Mutterlauge enthält ein Quecksilbersalz von eigentümlicher Reaktion und Ammoniak, aber kein Hydroxylamin mehr. Mit Schwefelwasserstoff scheidet sie Schwefel und einen braunen Niederschlag ab, welcher beim Erhitzen aufbraust und schwarz wird. Mit Kaliumhydroxyd entsteht ein roter Niederschlag, welcher bald grau wird. Die gelben Krystalle brausen mit Säuren und werden dadurch langsam verändert. Hierbei bildet sich eine kleine Menge einer schwarzen Substanz, und mit Salzsäure entsteht sowohl Quecksilberchlorid, als auch Quecksilberchlorür. Wird die schwarze Substanz mit neuen Mengen Salzsäure erhitzt, so scheidet sich metallisches Quecksilber ab. Das entwickelte Gas ist reines Stickoxyd; weder Ammoniak noch Hydroxylamin kann aus den Krystallen erhalten werden. Mit kochendem Wasser brausen sie auf und lösen sich teilweise unter Abscheidung von metallischem Quecksilber; auch kaltes Wasser scheidet langsam Quecksilber daraus ab. Die Vff. hoffen, später genauere Mitteilungen über diese gelben Krystalle machen zu können. Sie wollen vorläufig die Aufmerksamkeit nur auf den ersten Teil der Reaktion lenken.

In diesem ersten Stadium wirkt Stickoxyd auf das Mercurinitrat offenbar nach der Gleichung:

$$2HgNO_3 + 2NO = 2(NO)NO_3 + 2Hg.$$

Das Nitrosylnitrat wirkt dann vielleicht nach folgender Gleichung weiter:

$$4(HgNO_3)_2 + 8HNO_3 + 2(NO)NO_3 = 8Hg(NO_3)_2 + 2(HONH_3)NO_3.$$

Später findet dann wahrscheinlich eine Reaktion zwischen Merkuronitrat und Stickoxyd statt. Die Zerstörung des Hydroxylamins bietet keine Schwierigkeit.

Bei der oben erwähnten, lange bekannten Abscheidung von Quecksilber durch ein Nitrit entsteht, wie die Vff. gefunden haben, eine reichliche Menge von Hydroxylamin, vorausgesetzt, daſs das Nitrit allmählich zu einer konzentrierten überschüssigen Lösung von Mercuronitrat hinzugesetzt wird. Die Reaktion kann demnach nicht als eine Reduktion des Quecksilbersalzes unter gleichzeitiger Oxydation des Nitrites angesehen werden. Den genauen Verlauf der Reaktion können die Vff. noch nicht feststellen. Die freie Säure der Quecksilberlösung giebt wahrscheinlich Alkalinitrat und Stickoxyd:

$$3KNO_2 + 2HNO_3 = 3KNO_3 + H_2O + 2NO,$$

und dann wirkt das Stickoxyd auf das Mercurosalz, wie angegeben.

Eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür wird durch Stickoxyd nicht angegriffen. (Chem. N. **52**. 8—9. 3. Juli. [18. Juni.] London, Chem. Soc.)

Troost, *Über das Thoriummetaphosphat.* Der Vff. stellte dieses Salz dar, indem er wasserfreies Thoriumchlorid auf schmelzende überschüssige Metaphosphorsäure einwirken lieſs. Er erhielt auf diese Weise in Wasser unlösliche Krystalle, welche sich leicht von der Phosphorsäure trennen lieſsen; spez. Gewicht 4,08 bei 16,4°. Die Analyse ergab die Formel $ThO_2.2PO_5$(Th = 116,2.) (C. r. **101**. 210—12. [20.*] Juli.)

4. Organische Chemie.

Guido Goldschmiedt, *Untersuchungen über Papaverin.* I. Abhandlung. Bei der Einwirkung von übermangansaurem Kalium in wässeriger Lösung auf fein gepulvertes Papaverin wurden erhalten:

1. Eine bei 180° schmelzende Säure, welche aus konzentrierter heiſser Lösung wasserhaltig, aus kalter verdünnter wasserfrei in schönen Nadeln krystallisiert. Die Säure ist sublimierbar. Die Eigenschaften, sowie die Analyse der Säure machen es zweifellos, daſs hier die *Veratrum-* oder *Protocatechudimethyläthersäure* vorliegt.

2. Eine bei 180° unter Aufbrausen schmelzende Säure erwies sich als *Hemipinsäure*, resp. deren Anhydrid.

3. Das Hauptprodukt der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Papaverin ist ein weiſses, krystallinisches, glänzendes Pulver, welches sich unter dem Mikroskope in rechtwinklig begrenzte Tafeln auflöst; der Schmelzpunkt liegt bei 233°. Im Augenblicke des Schmelzens findet stürmische Gasentwicklung statt, und die Substanz färbt sich dunkel. Vf. nennt diese Verbindung, für welche die Analyse die Formel $C_{16}H_{13}NO_7$ ergab, und welche nach dem Ergebnisse der Untersuchung ihrer Salze eine zweibasische Säure ist, *Papaverinsäure*. Dieselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, und selbst

kochendes nimmt nicht allzuviel davon auf; die wässerige Lösung reagiert stark sauer und zersetzt mit Leichtigkeit Carbonate schon in der Kälte. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Säure mit rotgelber Farbe auf, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit dunkelrot; aus der kalt bereiteten schwefelsauren Lösung scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser die unveränderte Substanz wieder aus. Wird die Säure mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt und die rote Flüssigkeit dann in Wasser gegossen, so setzen sich nach längerem Stehen dunkelrote Tröpfchen ab.

Vf. beschreibt von dieser Säure: das neutrale Kaliumsalz $C_{16}H_{11}NO_7K_2 + 2^1/_2 H_2O$, das saure Kaliumsalz, das Calciumsalz (das mit Calciumcarbonat dargestellte Salz scheint wasserfrei zu sein, jenes aus dem Ammonsalz mit Chlorcalcium erhaltene $1^1/_2$ Mol. H_2O zu haben, aber leicht zu verwittern), das Bariumsalz, das basische Kupfersalz und das neutrale Silbersalz. Was nun das Kupfersalz betrifft, so sei über dessen Bildung das Folgende angeführt. Beim Versetzen einer schwach essigsauren Lösung der Papaverinsäure mit Kupferacetat färbt sich diese grün, bleibt aber vollkommen klar; nach längerem Kochen, schneller schon bei mäfsigem Erwärmen scheiden sich sehr schöne glänzende, hellblaue Krystallnadeln aus, die im Überschufs von Kupferacetat und auch in Wasser unlöslich sind. Beim Trocknen werden die Krystalle dunkel-pistaziengrün. Das Salz ist nach der Formel zusammengesetzt: $C_{16}H_{11}NO_7Cu_8OH$. Das blaue Salz enthält 3 Mol. Krystallwasser, von denen bei 130° $2^1/_2$ Mol. abgegeben werden. Das bei dieser Temperatur noch nicht vertriebene $^1/_2$ Mol. Wasser entweicht erst bei höherer Temperatur, wobei aber partielle Zersetzung einzutreten scheint. — Versuche, ein neutrales Kupfersalz darzustellen, mifslangen; das Silbersalz ist sehr lichtbeständig und enthält Krystallwasser, welches bis auf $^1/_2$ Mol. schon über Schwefelsäure entweicht; dieses letztere geht aber selbst beim Trocknen bei 100° im Vakuum nicht fort. Dargestellt wurde aufserdem ein Silbersalz von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}NO_7Ag + C_{16}H_{13}NO_7$ und eins von der nämlichen Formel mit 1 Mol. H_2O.

Papaverinsäure löst sich in konzentrierter Salzsäure mit gelber Farbe auf, nach längerem Stehen scheiden sich zuerst citronengelbe, weiche, feine Nadeln, später orangerote harte Krystallkörner aus. Die Verbindung hat die Formel $C_{16}H_{13}NO_7.HCl$, und verliert, wenn auch sehr langsam, schon beim Stehen über Schwefelsäure und Ätzkali einen Teil, bei 105° die ganze Salzsäure. Die hellgelbe Salzsäureverbindung der Papaverinsäure besitzt $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser. — Die Bemühungen, ein Platindoppelsalz der Salzsäureverbindung zu erhalten, waren vergebliche.

Papaverinsäure wird leicht von konzentrierter Salpetersäure aufgenommen, welche sich dabei dunkelrot färbt. Wenn man die Lösung zur Trockene bringt, so bleibt ein in einer roten, scheinbar amorphen Masse eingeschlossener krystallinischer Rückstand zurück. Durch kochendes Wasser können die beiden Substanzen getrennt werden; am Filter bleibt ein in Wasser nahezu unlöslicher rotvioletter Niederschlag, aus der wässerigen Lösung scheiden sich zu kugligen Aggregaten vereinigte gelbe Nadeln aus; letztere schmelzen bei 215° unter lebhafter Gasentwicklung. Die Verbindung ist die *Mononitropapaverinsäure*, welche man auch erhält, wenn eine Lösung von Papaverinsäure mit salpetriger Säure enthaltendem Eisessig gekocht wird. Die Nitrosäure $C_{16}H_{12}(NO_2)NO_7$ enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 125° vollständig entweicht. Vf. stellte das Silbersalz dar und analysierte dasselbe. — Der *rote* Körper schmilzt bei 245—246° unter Zersetzung; aus der Analyse läfst sich für denselben die Formel $C_{14}H_9NO_7$ berechnen; der Körper scheint $^1/_2$ Mol. Krystallwasser zu besitzen, welches bei 150° entweicht.

Das beim Schmelzen der Papaverinsäure entweichende Gas ist Kohlensäure, und zwar spaltet, wie eine Kohlensäurebestimmung erwies, 1 Mol. Papaverinsäure 1 Mol. CO_2 ab. Der schwarze von der Kohlensäurebestimmung verbliebene Rückstand gab bei geeigneter Behandlung kleine weifse Blättchen, welche bei 226° zu sintern beginnen und bei 230° vollkommen geschmolzen sind. Die Verbindung besitzt die Eigenschaften einer Säure, welcher die Formel $C_{15}H_{13}NO_7$ zukommt, d. i. $C_{16}H_{13}NO_7$ minus CO_2, mithin als *Pyropapaverinsäure* anzusehen ist. Ihr Silbersalz ist nach der Formel $C_{15}H_{12}NO_5Ag$ zusammengesetzt.

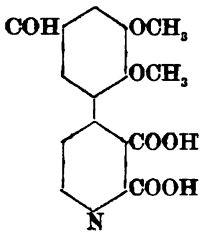
Beim Schmelzen von Papaverinsäure mit Ätzkali bildet sich Protocatechusäure; alkoholisches Kali zersetzt die Papaverinsäure sehr langsam; die Verarbeitung der bei dieser Reaktion entstandenen Produkte führte vorläufig zu keinen verwertbaren Resultaten. Es wurde nur eine untergeordnete Menge einer zunächst amorphen, nach langem Stehen krystallinisch werdenden Säure isoliert.

4. Unter den Produkten der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Papaverin fand sich die α-Pyridintricarbonsäure (WEIDEL's Carbocinchomeronsäure) $C_8H_5NO_6 + 1^1/_2 H_2O$, vor.

5. Oxalsäure und Ammoniak. Auch konnte die Bildung von Kohlensäure konstatiert werden.

Wenn man die Formel der als Oxydationsprodukte des Papaverins entstandenen Säuren, mit jener des Papaverins selbst vergleicht, so gelangt man zu dem Schlusse, die Papaverinsäure sei das primäre Oxydationsprodukt, aus welchem durch weitere Einwirkung des oxydierenden Mittels Veratrum-, resp. Hemipinsäure einerseits und α-Pyridintricarbonsäure andererseits entstehe. Für diese Ansicht spricht die Bildung der Protocatechusäure beim Schmelzen von Papaverinsäure mit Ätzkali.

Schliefslich stellt Vf. über die Konstitutionsformel der Papaverinsäure Betrachtungen an und hält es für wahrscheinlich, dafs jene durch das Schema:



ausgedrückt werden können, bei welchem die der α-Pyridintricarbonsäure von SKRAUP aus theoretischen Gründen zugeschriebene, experimentell aber noch nicht erwiesene Stellung N:COOH:COOH: COOH 1 : 2 : 3 : 4 berücksichtigt ist.

Bei diesen Untersuchungen ist zum erstenmal aus einem Opiumalkaloid eine Pyridintricarbonsäure erhalten worden, und zwar dieselbe, welche in zahlreichen Arbeiten als Oxydationsprodukt der verschiedenen Chinaalkaloide nachgewiesen worden ist. Es ist zweifellos, dafs die bei der Oxydation der Chinaalkaloide entstehende Tricarbonsäure ihre Bildung einem zerstörten Chinoline verdankt. Es wäre daher nicht ganz unwahrscheinlich, dafs sich dies auch beim Papaverin so verhielte, und dafs dieses dann ein Derivat eines Phenylchinolins sein müfste. (Monatsh. f. Chem. **6**. 372—403. 15. Mai. [13. Juni] Universitäts-Laborat. d. Prof. BARTH.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Masanori Ogáta, *Über den Einfluſs der Genufsmittel auf die Magenverdauung.* Auf Grund der Ergebnisse der Versuche werden folgende Schlufssätze aufgestellt:

1. Wasser, kohlensäurehaltiges Wasser, Thee und Kaffee stören in mäfsiger Menge die Verdauung nicht.

2. Bier, Wein und Schnaps verlangsamen im Anfang (bis sie resorbiert sind) die Verdauung beträchtlich, und zwar wirken beim Bier neben dem Alkohol die Extraktivstoffe, was damit stimmt, dafs Bier die Verdauung stärker verlangsamt, als eine Quantität Wein von gleichem Alkoholgehalt.

3. Zucker (sowohl Rohr- wie Traubenzucker) verzögern die Verdauung bedeutend.

4. Kochsalz beschleunigt sie wesentlich.

Ob es für den Organismus einen gewissen Nutzen hat, dafs die Nahrungsstoffe langsamer ihrer Verwendung zugeführt werden, oder ob diese Verzögerung der Verdauung vielmehr als eine Schädigung des Organismus aufzufassen sei, welche zu pathologischen Zuständen führen könne, läfst sich an der Hand der vorliegenden Versuchsergebnisse nicht entscheiden. (Arch. f. Hygieine **3**. 204—214. Hygieinisches Institut München.).

Karl Bernhard Lehmann, *Über die Wirkung des Liebig'schen Fleischextraktes mit besonderer Berücksichtigung seiner sogenannten Giftigkeit.* Vf. kommt zu folgenden Schlufsfolgerungen: 1. Weder Fleischbrühe noch Fleischextrakt, noch die Kalisalze äufsern beim Gesunden bei einmaligem Einnehmen in grofser Dosis eine spezifische Wirkung auf die Frequenz, die Gröfse oder die Regelmäfsigkeit des Pulses. — 2. Die von KEMMERICH beobachtete Pulssteigerung nach dem Genufs obiger Substanzen beruht wahrscheinlich, die vom Vf. beobachtete sicher auf der von demselben ganz allgemein für Salze nachgewiesenen reflektorischen Pulssteigerung vom Magen und Darm aus und nicht auf einer spezifischen Kaliwirkung. — 3. Auch bei fortgesetztem Genufs von grofsen Extraktmengen bis und über 1 p. c. des Körpergewichtes läfst sich weder für sonst hungernde, noch für ungenügend oder genügend ernährte Ratten oder Katzen eine schädliche Einwirkung nachweisen. — 4. Das Gleiche gilt auch für zwei zarte, durch schlechte Ernährung auf das äufserste erschöpfte und abgemagerte Kinder. — 5. Es ist anzunehmen, dafs die günstige Entwicklung dieser beiden Kinder wesentlich durch den reichlichen Genufs der starken Fleischbrühen mitbedingt war, wenn auch zur Zeit noch nicht klar ist auf welchem Wege. (Arch. f. Hygieine **3**. 249—290. Hygieinisches Institut München.)

Gärtner und Plagge, *Über die desinfizierende Wirkung wässeriger Carbolsäurelösungen.* Die Versuche führten zu dem Ergebnisse, dafs man in der dreiprozentigen Carbolsäurelösung ein Desinfiziens besitzt, welches im stande ist, die den Chirurgen bis jetzt hauptsächlich interessierenden Mikroorganismen in kurzer Zeit zu töten, vorausgesetzt, dafs es gelingt, den Kontakt zwischen Mikroorganismus und Desinfiziens schnell herzustellen. (Sep.-Abd. aus v. LANGENBECK's Arch. **32**. Hft. 2. Laborat. d. Kaiserl. Gesundheits-Amtes Berlin.)

Hermann Reinhard, *Die relative Feuchtigkeit und ihre Wirkung auf den Menschen.* Aus den in der Abhandlung mitgeteilten Erfahrungen und Beobachtungen aus den verschiedensten Teilen der Erde über die Wirkung eines sehr geringen oder sehr reichlichen Wassergehaltes der Atmosphäre auf den menschlichen Organismus ist man zu schliefsen berechtigt, dafs *Lufttrockenheit* im allgemeinen dem Körper besonders zusagt und sein Wohlbefinden und seine Gesundheit befördert, und zwar ebenso in den heifsen Klimaten, wie in den kalten. Vor allem erleichtert sie die Entwärmung des Körpers und die Erhaltung des Gleichgewichtes zwischen der Wärmeproduktion und der Wärmeabgabe, indem sie die Verdunstung von der Oberfläche des Körpers begünstigt. Einem Übermafse der Wärmeabgabe entgegenzutreten, stehen dem Menschen in der angemessenen Kleidung naheliegende Mittel zur Seite, sie bewirkt ja, wie PETTENKOFER gezeigt hat, das wir uns in ihr befinden, wie wenn wir nackt in der windstillen freien Atmosphäre bei einer Temperatur von 24—30° C. wären. Es kommt nur darauf an, dafs wir je nach der Aufsentemperatur die richtigen Stoffe zur Kleidung wählen, z. B. wenige Schichten leichter baumwollener Stoffe in den Tropengegenden, und mehrfache Schichten von dicken Wollzeugen und Pelzen in den hohen Breitegraden. Dafs durch die Kleidung die Wasserverdunstung von der Oberfläche des Körpers nicht gehemmt, sondern eher etwas begünstigt wird, haben die Untersuchungen von ERISMAN gezeigt. Die damit verbundenen Wärmeverluste dagegen, werden bei der Permeabilität der Kleider auf deren äufsere Seite verlegt und daher für die Hauptnerven nicht wahrnehmbar.

Andererseits ist *hohe* relative *Feuchtigkeit* der Luft dem Menschen weit weniger zuträglich. Sie hemmt die Abdunstung von der Oberfläche des Körpers und damit die Entwärmung desselben, das Gleichgewicht in der Wärmeökonomie ist gestört und daher auch die Leistungsfähigkeit des Menschen sehr wesentlich gehemmt. Es gilt dies ganz besonders von den heifsen Klimaten. In den kalten dagegen beeinträchtigt die Durchfeuchtung der Kleidung und deren dadurch verstärktes Wärmeleitungsvermögen den normalen Ausgleich der Wärme und damit des Wohlbefinden des Menschen.

Dafs der Einfluſs, welchen sehr trockene oder sehr feuchte Luft auf den Organismus üben, durch starke Luftbewegung sehr wesentlich modifiziert wird, und zwar meist nicht in wohlthuender Weise, hat Vf. ebenfalls nachzuweisen gesucht. (Arch. f. Hygieine **3**. 183—203.)

Max v. Pettenkofer, *Die Trinkwassertheorie und die Cholera-Immunität des Forts William in Calcutta.* (Arch. f. Hygieine **3**. 147—182.)

H. Hofmann, *Pharmakologische Studien über die Alkaloide der Quebrachorinde mit besonderer Berücksichtigung der muskellähmenden Wirkung.* (Inaug. Dissertation. Halle 1884. SCHMIDT's Mediz. Jahresb. **205**. 235—240.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Ed. Linnemann. *Verarbeitung und qualitative Zusammensetzung des Zirkons.* Um das Pulverisieren des Zirkons, welcher behufs Aufschliefsung in ein sehr zartes Pulver verwandelt werden mufs, zu erleichtern, setzt man die Krystalle unter häufigem Wenden mehrere Tage lang den Dämpfen von Flufssäure in einer Patinschale aus. Das Ganze wird alsdann unter Zusatz von Wasser längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und vollständig, zuletzt unter Zusatz von Salzsäure ausgewaschen. Die erhaltene Lösung enthält die Bestandteile des zersetzbaren Silikates. Von den 193 g der in Arbeit genommenen Zirkonkrystalle, aus Nordcarolina, waren 187 g ausgewaschenes Zirkonpulver übrig geblieben; letzteres liefs sich in einem Eisenmörser leicht zu einem so feinen Pulver zerreiben, dafs es durch das feinste Seidensieb ging. Durch Behandeln mit etwas Königswasser wurde das aus dem Mörser stammende Eisen entfernt, worauf das so präparierte Zirkon nach dem Waschen und scharfen Trocknen ein schneeweifses, schweres, der Pfeifenerde gleichendes Pulver darstellte, dem weder Flufssäure noch Königswasser weitere merkbare Mengen an Mineralsubstanz entzogen. Das Gewicht betrug 180 g, ca. 93 p. c. der ursprünglichen Zirkonkrystalle. Demnach enthielten die erwähnten Krystalle Nordcarolina-Zirkon etwa 4 p. c. eines durch Flufssäure aufschliefsbaren Silikates, welchem die metallischen Elemente Na, K, Li, Mg, Ca, Al, Fe, Zr zu Grunde lagen. — Ural-Zirkon ergab bei gleicher Behandlung etwa 5 p. c. durch Flufssäure aufschliefsbares Silikat, das mit Ausnahme des Lithiums dieselben metallischen Elemente enthielt wie der Nordcarolina-Zirkon.

Behufs Aufschliefsung des so präparierten Zirkons werden 25 g desselben mit 100 g zuvor bis zum ruhigen Fliefsen geschmolzenen Ätznatrons, 10 g reinem Fluornatriums in einem Silbertiegel zusammengebracht, mit einem Bunsenbrenner erhitzt und die Schmelze dann mit heifsem Wasser ausgelaugt, wobei Zirkonerdenatrium und die die

Zirkonerde begleitenden Oxyde zurückbleiben, während Natron, Natriumsilicat, Fluornatrium, Thonerde und Lithion sich lösen. Das rohe Zirkonerdenatrium wird in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst, wiederholt zur Trockene gebracht und wie zur Abscheidung der Kieselsäure behandelt; es entweicht dabei auch Flufssäure und wird die sehr kleine Menge nicht aufgeschlossenen Zirkons entfernt. Die Trennung des so erhaltenen Zinkonchlorids von allen anderen aus dem Zirkone stammenden Metallchloriden geschieht in der einfachsten Weise durch Behandeln mit einer Mischung von rauchender Salzsäure (spez. Gew. = 1,17) absolutem Alkohol und Äther, worin das $ZrCl_4$ fast unlöslich ist, sämtliche anderen Chloride bis auf ganz geringe Mengen sich aber lösen. Dieses vor allem noch Natriumchlorid enthaltende Zirkonchlorid wird nunmehr in Wasser gelöst, von etwa abgeschiedenem Chlorsilber (aus dem Silbertiegel stammend) getrennt, mit wenig Natriumacetat versetzt und mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die geringe Menge Niederschlag, bestehend aus Kupfer, Wismut und Zinn entfernt, bis zum Weggehen des Schwefelwasserstoffes erhitzt, mit Salmiak versetzt und mit Ammon niedergeschlagen. Das bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschene Zirkonerdehydrat wurde noch zweimal in Salzsäure gelöst, mit Ammon gefällt, gewaschen, zuletzt auf dem Wasserbade getrocknet, fein zerrieben und gesiebt. Vf. bezeichnet dieses Präparat als „rohes Zirkonerdehydrat".

Das zur Fällung der Zirkonerde empfohlene Kaliumsulfat ist nach des Vf.'s Erfahrungen zur Reinigung der Zirkonerde nicht geeignet; der Niederschlag ist in gesättigter Kaliumsulfatlösung wohl fast vollkommen unlöslich, nicht aber in Wasser, und so geht bei fortgesetztem Waschen, in dem Mafse als das Kaliumsulfat dabei entfernt wird, eine beträchtliche Menge der Fällung wieder in Lösung. Es zeigte sich, dafs der ursprüngliche Niederschlag zwei verschieden geartete Zirkonsulfate einschlofs, von welchem das eine wohl in Kaliumsulfatlösung, nicht aber in Wasser unlöslich, das andere aber in beiden Fällen unlöslich war. — Versetzt man eine Lösung von Zirkonchlorid mit hinreichend viel Natriumacetat, und erwärmt die verdünnte Lösung mehrere Stunden im Wasserbade, so fällt alles Zirkon als voluminöses, flockiges, basisches Zirkonacetat aus, aber keineswegs frei von den Verunreinigungen, obgleich die Lösung sehr stark sauer von freier Essigsäure reagiert. Das basische Acetat löst sich vollständig in erwärmtem Eisessig und wird beim Verdunsten der Lösung als spröde, rissige, dem arabischen Gummi ähnliche Masse erhalten, welche beim Übergiefsen mit Wasser zunächst zu einer durchscheinenden Gallerte aufquillt, eine klebrige dicke Masse bildet und dann zum Sirup und zu einer dicklichen, sehr leicht schäumenden Flüssigkeit wird. Durch Dialyse liefsen sich die in Lösung vorhandenen krystallisierbaren Acetate nicht entfernen.

Es ist sehr schwierig ein reines Zirkonpräparat zu erhalten; es führt nur ein mehrmaliges Umkrystallisieren des Zirkonchlorides aus heifser, konzentrierter, rauchender Salzsäure (spez. Gew. = 1,17) zum Ziele, in welcher das Zirkonchlorid bei genügender Menge an Säure in der Wärme völlig löslich ist, in der Kälte aber sich reichlich wieder abscheidet.

Obgleich die wässerige Lösung des Zirkonchlorides kein Linienspektrum giebt, so giebt doch das eingetrocknete Salz im Öffnungsfunken ein sehr linienreiches Spektrum. Auch hier verursacht weifs glühende Zirkonerde ein starkes, kontinuierliches Spektrum, doch wird es bei einem gröfseren Spektralapparate möglich sein, eine grofse Zahl sehr nahe aneinander liegender Linien zu messen.

In dem von der Reinigung des Zirkonchlorides restierenden salzsäurehaltigen Ätheralkoholauszuge wurden noch Kupfer, Wismut, Zinn, Blei, Zink, Kobalt, Mangan, Uran und Erbinerde nachgewiesen. Bei der spektroskopischen Untersuchung der aus dem Zirkon erhaltenen, noch mit Uran vermischten Erbinerde wurde eine Absorptionslinie beobachtet, welche wahrscheinlich einem neuen Metalle zukommt.

In der krystallinischen Grundmasse des Zirkons sind demnach folgende metallische Grundstoffe enthalten: Sn, Pb, Cu, Bi, Ir, Al, Fe, Co, Mn, Zn, Mg, U, Er, Ça, K, Na, Li, und man sieht hieraus, dafs die Bezeichnung des Zirkons als ein *„Polykrasith"* eine wohl berechtigte und zutreffende wäre. (Monatsh. f. Chem. **6**. 335—47. 7. Mai. [13. Juni.] Prag.)

Kleine Mitteilungen.

Oxalatentwickler für Gelatineplatten, von H. W. LORD. Gesättigte Lösung von oxalsaurem Kali 175 ccm und schwefligsaures Natron in Krystallen 10 g. Nach völliger Lösung setzt man zu: gesättigte Lösung von Eisenvitriol 50 ccm. Dann setzt man tropfenweise Schwefelsäure zu, bis die Mischung nach schwefliger Säure riecht, wozu ungefähr 1 ccm dieser Säure nötig ist. Der Entwickler ist dann fertig, er ist sehr energisch und kann mehrmals gebraucht werden. Vf. bereitet gewöhnlich 500 ccm Entwicklerlösung, bewahrt sie in einer verkorkten Flasche auf und nimmt nur jedesmal soviel, wie für den Gebrauch nötig. Die gebrauchte Lösung wird in die Flasche zurückgegossen und letztere dann umgeschüttelt. Für viele Zwecke wird die Lösung zu konzentriert sein, man verdünnt sie dann um ihr eigenes Volum mit Wasser. (Phot. Arch. **26.** 175.)

Neues Lichtpausverfahren, von H. J. SHAWEROSS. Um dunkle Linien auf hellem Grunde nach Zeichnungen zu kopieren, war es bisher nötig, das mit der lichtempfindlichen Substanz präparierte Papier nach der Belichtung in ein Entwicklungsbad zu legen. Hier aber wird das Papier schon vor der Belichtung mit dem pulverförmigen Entwicklungssalze eingerieben, so daſs zum Sichtbarmachen des Bildes bloſses Waschen mit Wasser ausreicht. Folgende Chemikalien sind hierzu erforderlich: a. Eisenchlorid mit schwefelsaurem Eisenoxydul; b. Weinstein- oder Citronensäure; c. Gelatine, Gummi, Zucker oder ähnliche organische wasserlösliche Substanz; d. Chlornatrium, Alaun, deren Zusatz nützlich.

Zum Entwickeln dient pulverisierte Gallus- oder Gerbsäure, oder Katechu, auch gepulverte Schwefelcyansalze, kurz solche Chemikalien, die wohl mit Eisenoxydsalzen, aber nicht mit Eisenoxydulsalzen farbige Niederschläge geben. Gewöhnlich wird Wasser zum Lösen benutzt, nur bei Verwendung von wasserunlöslichem Stoffe, zur Erzielung anderer Farbeffekte, wird Alkohol oder ein anderes Lösungsmittel verwendet.

Folgendes sind die Verhältnisse, um tiefschwarze Linien zu erhalten: Gelatine 1500 g, Eisenvitriol 600 g, Chlornatrium 940 g, Weinsteinsäure 188 g, Eisenchlorid 1500 g, Wasser 11 l.

Man trägt die Auflösung mit einer Walze oder sonst wie auf das Papier auf und läſst es im Finstern trocknen. Dann wird es mit fein gepulverter Gallus- oder Gerbsäure eingestäubt und eingerieben, um jeden Teil der Oberfläche damit zu bedecken. Das Papier ist jetzt fertig zum Verkaufe.

Man belichtet unter der Zeichnung im Kopierrahmen, wie beim anderen Lichtpauspapiere, und legt darnach die Kopie mit der Bildseite auf kaltes Wasser; wenn die Oberfläche ganz naſs geworden, wendet man sie um und wäscht mit Wasser und einem Schwamme. Schlieſslich hängt man das Bild zum Trocknen auf. Wenn man rascher arbeiten will und statt schwarzer Linien violette ausreichen, nimmt man statt der Gelatine Dextrin oder Glykose. Mit Schwefelcyankalium statt Gallussäure erzielt man tiefrote Linien, mit Katechu grüne etc. (Phot. Arch. **26.** 164—165.)

Verfahren zur Darstellung von aromatischen Nitroaminbasen, von J. LEVINSTEIN. (D. P.). Die salpetersauren Salze der aromatischen Amine gehen durch Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure in Nitroamine über. Es scheint, daſs hierbei fast ausschlieſslich Metanitroverbindungen gebildet werden. Nachgewiesen wurde dies beim Anilin, welches hauptsächlich ein bei 107° schmelzendes Produkt liefert, dessen Acetverbindung bei 143° schmilzt und das nach der Reduktion ein Phenylendiamin giebt, welches in bekannter Weise mit Salpetrigsäure behandelt, Bismarckbraun liefert. Orthotoluidin giebt ein bei 106° schmelzendes, aus Alkohol in langen Nadeln, aus Toluidin in derben Prismen krystallisierendes Nitrotoluidin. Auch dieses giebt nach der Reduktion ein Toluylendiamin, welches bei der Behandlung mit Salpetrigsäure braune Farbstoffe erzeugt. Dieser Verbindung kommt wahrscheinlich die Konstitution $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^3(NO_2)^4$ zu.

Das Paratoluidin, in obiger Weise behandelt, liefert ein bei 77—78° schmelzendes Orthonitrotoluidin, $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^2(NH_2)^4$. Dieses reduziert, ergab ein Metatoluylendiamin.

Es werden z. B. 10 kg Anilinnitrat möglichst fein gepulvert und in sehr kleinen Abschnitten in 40 kg konzentrierter Schwefelsäure eingetragen, welche auf —5° abgekühlt ist. Es ist dafür Sorge zu tragen, daſs gut gerührt wird und daſs die Temperatur nicht über +5° steigt. Die Lösung wird in 400 l Wasser gegossen und vorsichtig mit Natronlauge gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, gepreſst und in Salzsäure gelöst. Dann läſst man entweder nach dem Filtrieren das in langen, schwach gelb gefärbten Nadeln sich ausscheidende Chlorhydrat auskrystallisieren oder man fällt die Base und reinigt durch Krystallisieren aus Toluol oder irgend einem anderen Lösungsmittel. (Pol. J. **256.** 471—72.)

Darstellung eines konstant flüssigen Gummis mit elastischer Grundlage. Derselbe besteht aus 93 Tln. Gummi, 3 Tln. grüner Schmierseife, 3 Tln. Glycerin und 1 Tl. Salicylsäure. Vorerst wird die Salicylsäure in 20 Gewtln. Weingeist gelöst, sodann die Seife zugegeben und so lange geschüttelt, bis sich auch diese aufgelöst hat, zuletzt fügt man das Glycerin bei und rührt das Gemenge zu dem Gummi, welcher inzwischen mit weichem Wasser bis zur Sirupskonsistenz verdünnt wurde. Ein solches mit arabischem Gummi hergestelltes Präparat wurde in eine geräumige Flasche mit viel Luftüberschufs gegeben und sodann verkorkt, von den Monaten Mai bis Oktober 1884 zwischen einem Fenster der Sonne exponiert. Nach dem Öffnen der Flasche im Spätherbste zeigte sich die Gummilösung vollständig intakt und war weder ein Blasenaufwurf, noch sonst eine Spur von Zersetzung oder einer stattgehabten Gärung zu erkennen. Eine auf Papier aufgetragene und eingetrocknete Probe zeigte sich elastisch und unbrüchig wie Gelatine, während die Belastungsprobe einer 4 cm grofsen Klebefläche auf wasserdichtem (Kopierbuch) Karton ergab, dafs zum Abreifsen ein um 9 p. c. schweres Gehänge notwendig war, als bei käuflichem flüssigen Leime unter denselben Bedingungen. (Ackermann's Illustr. Gew.-Ztg. 1885. Nr. 6.)

Über Cocaïn. Das Alkaloid der Cocablätter hat von Mitte des vergangenen Jahres an eine grofse Rolle in dem modernen Arzneischatze gespielt. Die Entdeckung seiner spezifischen anästhetischen Kraft durch KOLLER in Wien machte ungemeines Aufsehen, um so mehr, als für die von demselben vorgeschlagenen Zwecke — Operation im Auge und Schlunde — ein derartiges Anästhetikum noch nicht bekannt war. Man kannte vom Cocaïn wohl die eigentümliche Eigenschaft der Erregung des ganzen Nervensystems und seinen Antagonismus gegen Morphium, nicht aber seine anästhetische Eigenschaft und Verwendbarkeit zu den erwähnten Zwecken. Die Nachfrage wurde bald eine aufserordentlich stürmische und die Vorräte von diesem Alkaloid, die sonst mehrere Jahre vorgehalten hatten, waren in wenigen Tagen erschöpft. Die Preise der Cocablätter stiegen sehr bald, ja es wurde, wie zur Zeit von Hungersnot im Getreidehandel, beobachtet, dafs die Inhaber von Partien unter der Hand, d. h. während der Verhandlungen über die exorbitanten Preise ihrer Blätter, dieselben weiter steigerten. Die ersten Partien Cocablätter, die wir erhielten, zeigten noch den richtigen Gehalt an krystallinischem Alkaloid, 0,3 p. c.; sehr bald aber kamen die Zufuhren aus zweiter Hand nicht mehr in Originalballen an den Markt und der Gehalt war ein aufserordentlich schwankender, mit den vorausgegangenen Proben nicht übereinstimmender. Gut konservierte Blätter fehlten bekanntlich schon lange im Handel, da in den regenreichen Gegenden Südamerikas, in welchen der Coca-Strauch am besten gedeiht, ein vollkommenes Trocknen in der sehr feuchten Luft nicht vorgenommen werden kann und man dort auf das hierfür unbedingt nötige Kunsttrocknen nicht eingerichtet ist. Wir haben aber alle Ursache, zu vermuten, dafs der Gehalt an Cocaïn in den Cocablättern in deren Vaterlande ein gröfserer ist und mindestens $^1/_2$ p. c. beträgt, wie wir in einzelnen ganz kleinen Partien fanden. Da, wie es den Anschein hat, die Coca dem Arzte für gewisse Operationen unentbehrlich sein wird, so steht sehr zu wünschen, dafs man den Coca-Strauch in Südfrankreich oder Italien zu kultivieren versuche. Noch wünschenswerter wäre jedoch die Bestätigung der Vermutung, dafs Cocaïn oder ein ähnlich wirkendes Alkaloid in den jungen Blättern der dem Coca-Strauche (Erythroxyleae) verwandten Rofskastanie (Sapindaceae) sich vorfinde. Auch steht noch Ermittelung darüber aus, ob die in Brasilien heimische Erythroxyleenspezies Cocaïn oder ein verwandtes Alkaloid enthält.

Die in letzter Stunde, als das Cocaïn bereits seinen höchsten Preisstand erreicht hatte, auf den Markt geworfenen Cocablätter älterer Jahrgänge enthielten überhaupt kein oder nur Spuren von Cocaïn. Dafür aber lieferten sie in sehr geringer Menge ein Alkaloid, welches, in salzsaurer Verbindung nicht krystallisierbar, in einigen Eigenschaften dem Cocaïn ähnlich ist, in anderen wieder von ihm abweicht und auch mit dem Hygrin nicht identisch sein kann. Auf unseren Wunsch stellte Herr Dr. KOBERT die nachfolgenden Versuche damit an: An normalen Augen von Menschen und Katzen, Kaninchen und Hunden, sowie an entzündeten Augen von Menschen und Kaninchen liefs sich sicher nachweisen, dafs zwei bis drei Tropfen der fünfprozentigen Lösung bei lokaler Applikation eine Abnahme der Empfindlichkeit des Augapfels und der Konjunctiva zur Folge hatten. Eine Erweiterung der Pupille und der Lidspalte, wie sie bei der Anwendung von Cocaïn stattfindet, trat dabei nicht ein. Die Herabsetzung der Empfindlichkeit ist aber keineswegs so stark, wie bei gleichen Mengen Cocaïn; diese Versuche müssen durchaus mit ganz reinen Salzen des Hygrins wiederholt werden, ehe sie allgemeine Geltung erlangen können. Die Giftigkeit der Substanz ist eine viel geringere als die des Cocaïns. Dosen von 150 mg, Kaninchen binnen einer halben Stunde subcutan injiziert, tödteten dieselben nicht, während viel kleinere Cocaïndosen es thun, sondern bewirkten nur ein Absinken des Blutdruckes und der Pulsfrequenz, Krämpfe des ganzen Körpers und Parese der Extremitäten. Nach einer Stunde waren die Tiere wieder völlig normal. 80 mg einem Meerschweinchen subcutan beigebracht, machten es kaum krank; nach einer halben Stunde hatte es sich völlig erholt. An Fröschen sieht man nach Subcutan-Injektion von 40 mg schnell Lähmung des Gehirns und

Rückenmarks eintreten, während das Herz ruhig weiter schlägt; größere Dosen lähmen auch die Herzganglien und führen dadurch schnellen Stillstand der Herzthätigkeit herbei. Dosen von nur 20 mg lähmen zwar die Willkürbewegung der Frösche, aber nicht die Reflexbewegung derselben. Das Gehirn wird selbst noch von Dosen von 4 mg gelähmt. (Aus dem Handelsbericht von GEHE & Co.)

Email für Eisengegenstände. Ein Email für Guſs- und Schmiedeeisen wird erhalten, wenn man 130 Tle. fein zerstoſsenes Krystallglas mit 20½ Tln. kalzinierter Soda und 12 Tln. Borsäure zusammenschmilzt, die geschmolzene Masse zerstöſst und fein pulverisiert. Dieses Email ist glasartig, durchsichtig und hält selbst auf Eisenblech vorzüglich. Man kann auch mehrere Emailschichten von verschiedener Schmelzbarkeit zum Emailliren anwenden. Die mit dem Eisen in unmittelbarer Berührung befindliche Schicht nennt man dann Grundmasse; diese flieſst nur unvollkommen, erst die zweite Lage, die Deckmasse flieſst vollkommen und erteilt der Glasur die erforderliche Glätte. Zur Herstellung der Grundmasse werden 30 Tle. fein gemahlener Feldspat mit 25 Tln. Borax zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse fein zerstoſsen und mit 10 Tln. Thon, 6 Tln. Feldspat und 1¾ Tln. kohlensaurer Magnesia gemischt. Diese Grundmasse wird auf die zu emaillierenden Gegenstände, mit Wasser zu einem Brei gemengt, aufgetragen und dann mit einer Deckmasse, einer fein zerstoſsenen zusammengeschmolzenen Mischung von 37½ Tln. Quarzmehl, 27½ Tln. Borax, 50 Tln. Zinnoxyd, 15 Tln. Soda und 10 Tln Salpeter bestreut. Die auf dem zu emaillierenden Geschirr gleichmäſsig verteilte Masse wird vorsichtig getrocknet und in dem Muffelofen geschmolzen. Andere Vorschriften für solches Email, namentlich auf Eisenblech, sind noch: 30—50 Tle. Kieselerde oder Quarz, 10—20 Tle. Feuerstein oder 20—30 Granit, 10—20 Porzellanerde oder 16—20 Borax, 8—10 Pfeifenthon oder 6—10 Glas, 6- 10 Kreide oder 10—15 Magnesia, 5—15 Porzellanmehl oder 5—20 Feldspat, 20—40 Borsäure oder 10—20 kohlensaures Natron, 6—10 Salpeter oder Schwerspat, 2—6 Gips oder 3—10 Tle. Flufsspat. Das nach dem Zusammenschmelzen feinst gemahlene Email muſs in dünnen Schichten aufgetragen werden, weil Glasur und Blech sich in der Wärme verschieden ausdehnen. Auch die Abkühlung hat langsam zu erfolgen, da bei zu rascher Abkühlung ungleichförmige Zusammenziehung und Abspringen der Glasur eintritt. (Techniker; Pol. Not. **40.** 161.)

Über die Fabrikation des Hartglases und dessen Eigenschaften, von FRIEDR. SIEMENS. Der nachfolgende Artikel ist ein Auszug aus einem Vortrage, welchen FR. SIEMENS vor der Londoner Society of Arts gehalten hat. Derselbe bietet namentlich insofern Interesse dar, als er zugleich die erste Anwendung des SIEMENS'schen Wärmestrahlungsofens vorführt. In diesem Ofen kommt die Flamme mit dem zu erhitzenden Materiale nicht in Berührung, wodurch auch die Verunreinigung des Materiales durch in der Flamme vorhandene Aschen- und Kohlenstoffteilchen verhütet wird. Bei Anwendung des SIEMENS'schen Strahlungsofens zur Glasfabrikation wird daher jede Verunreinigung des Glases verhütet, sobald für eine gute Instandhaltung der Ofensohle gesorgt ist, indem man dieselbe aus Thon, Sandstein oder Ziegeln, welche mit Talkpulver überstreut werden müssen, herstellt. Gleichzeitig wird aber auch die ganze Glasmasse sehr gleichmäſsig erhitzt.

Mit Bezug auf die zur Herstellung des Hartglases nötige Kühlung wird von SIEMENS das folgende Prinzip aufgestellt.

Die Kühlung muſs so reguliert werden, daſs in jedem Zeitmomente die Temperatur des Artikels durchaus gleichmäſsig ist. Unter solchen Umständen wird jede innere Spaltung vermieden, und das Glas wird daher auch keine Neigung zum Zerspringen erhalten. Mit anderen Worten kann dieses Prinzip auch so ausgedrückt werden, daſs die Kühlung nicht im Verhältnisse zur Oberfläche, sondern im Verhältnisse zum Volum oder zur spezifischen Wärme des Glases stattfinden soll. Zur Ausführung dieses Prinzips sind drei Prozesse in Vorschlag gebracht worden, welche beziehentlich als Preſshärtung, Halbhärtung und Hartguſs bekannt sind.

Die Preſshärtung wird hauptsächlich für Tafelglas in Anwendung gebracht, welches entweder flach oder in verschiedenen Formen gebogen, und dabei glatt, verziert oder emailliert sein kann. Das Glas wird zuerst in der gewöhnlichen Weise in der gewünschten Form und Gröſse ausgeschnitten und dann bis zum Weichwerden erhitzt; sobald dasselbe die erforderliche Temperatur erlangt hat, wird es zwischen kalten Metallplatten in eine Presse gebracht und mehr oder minder rasch abgekühlt, je nach dem Härtegrade, welchen der fabrizierte Artikel erhalten soll. Ist eine sehr groſse Hitze erwünscht, so wird das Glas zu einer sehr hohen Temperatur erhitzt und zwischen Kupferplatten gepreſst. Wünscht man einen geringeren Härtegrad, so erhitzt man das Glas weniger stark uud benutzt zur Wärmeableitung Eisenplatten. Ein noch geringerer Härtegrad kann durch Bedeckung der Metallplatten mit Asbestpapier oder mit Anwendung von thönernen Preſsplatten erzielt werden. Man kann daher dem Glase eine solche Härte geben, daſs dasselbe vom Diamant nicht geritzt wird, und daſs man es daher nach der Herstellung weder zu schneiden noch zu biegen vermag; man kann es jedoch polieren, ätzen und leicht schleifen. Die Festigkeit ist bei solchem Glase etwa achtmal so groſs, wie bei gewöhnlichem Glase.

Die Temperatur, bis zu welcher das Glas erhitzt werden muſs, übertrifft bei weitem diejenige der gewöhnlichen Glühöfen, und infolge dieser hohen Temperatur kann das Glas bei dem Härteprozesse geformt, sowie verziert und emailliert werden. Bei dem gewöhnlichen Emaillierprozesse ist die Temperatur nicht sehr hoch, indem leicht schmelzbare Emails (wie Borax) benutzt werden; im vorliegenden Falle kann man jedoch wegen der für den Härteprozeſs notwendigen hohen Temperatur schwer schmelzbare Emaillen, wie man sie für Porzellan verwendet, benutzen. Während die gewöhnlichen Emaillen vom Glase abgekratzt werden können und der Wirkung der Säuren, sowie selbst dem atmosphärischen Einflusse nicht widerstehen, sind die auf dem Hartglase angebrachten Emaillen so widerstandsfähig wie das Glas selbst.

Aus Halbhartglas werden solche Artikel hergestellt, die sich nicht gut mittels Pressen anfertigen lassen, so z. B. Flaschen; derartige Ware wird im Strahlungsofen bis zu einer Temperatur erhitzt, bei welcher das Glas noch nicht durch Zusammensinken seine Form verändert.

Nach der genügenden Erhitzung wird die Glasware sofort in ein Gehäuse aus Eisenblech eingeschlossen, welches mit nach innen vorstehenden Rippen versehen ist, so daſs der Artikel in seiner Lage erhalten wird und dabei die Form nur in wenigen Punkten berührt. Zuweilen wird das als Muffel zu bezeichnende Gehäuse mit dem darin befindlichen Glasartikel im Ofen erhitzt. Die Kühlung wird einfach dadurch bewirkt, daſs man die Muffel mit dem darin befindlichen heiſsen Artikel der freien Luft aussetzt. Dieser Halbhärtungsprozeſs ist gleich dem Druckhärtungsprozesse nur für solche Artikel anwendbar, welche von durchaus gleichmäſsiger Dicke sind. In der Festigkeit übertreffen die halb gehärteten Artikel diejenigen aus gewöhnlichem Glase etwa um das Dreifache.

Der Hartguſsprozeſs ist insofern sehr vorteilhaft, als damit Glaswaren von der verschiedenartigsten Dicke und Gestalt in ihrer Festigkeit auf das Dreifache erhöht werden können. Das Glas wird in einem kontinuierlich arbeitenden Glasschmelzofen geschmolzen und dann in Formen gegossen. Das Verfahren ist ähnlich wie bei der Eisengieſserei, nur wird anstatt des Sandes ein besonderes Formmaterial benutzt, welches nahezu dasselbe Wärmeleitungsvermögen und die gleiche spezifische Wärme, wie das Glas besitzt. Die Form wird nachträglich mit dem darin befindlichen Artikel erhitzt und alsdann abgekühlt. Man kann zu diesen Formen verschiedenartige Materialien benutzen, vorausgesetzt, daſs dieselben den obigen Bedingungen entsprechen. Dies ist z. B. mit Porzellanbrocken und Glasschmelztiegelmasse, sowie mit Feil- und Drehspänen von Metall und ferner mit gewissen Mineralien, wie Schwerspat und Magneteisenerz der Fall. Die Materialien werden gepulvert und in gewissen geeigneten Verhältnissen gemischt. Glas und Form bilden bei diesem Verfahren einen homogenen Körper und deshalb wird das Glas auch bei verhältnismäſsig rascher Kühlung nicht rissig, wohl aber in der gewünschten Weise hart.

Als Beispiele für die Verwendung und Widerstandsfähigkeit des Hartglases mögen die folgenden Angaben dienen:

Preſshartglas wurde zur Wandverkleidung für das Landkartenzimmer auf dem groſsen englischen Panzerschiffe „Inflexible“ benutzt, nachdem Versuche bewiesen hatten, daſs dasselbe bei Erschütterungen vom Abschieſsen der schweren Geschütze nicht springt. Aus Halbhartglas werden Feldflaschen für das Militär geliefert, und aus Hartguſsglas stellt man Eisenbahnschwellen, Tramwayschienen, Fuſsbodenplatten, Schleifsteine etc. her. Von besonderem Interesse sind die aus diesem Material angefertigten groſsen Stimmgabeln, welche einen auſserordentlich reinen Ton geben.

Während der letzten acht Jahre hat sich die Fabrikation von Preſshartglas hauptsächlich auf solche Gegenstände, wie Zeichenbreter mit emaillierten Inschriften und Ornamenten von 12 000 bis 140 000 Mark jährlich erhöht, und das Anwachsen dieser Industrie dauert fort. Von gröſster industrieller Bedeutung verspricht aber die Hartguſsglasfabrikation zu werden, indem der Zentner für den Preis von 5,5 Mark hergestellt werden kann. Fr. Siemens glaubt, daſs dieses Material in Zukunft anstatt Stein und Porzellan und selbst anstatt Eisen in vielen Fällen Verwendung finden wird. Vorläufig ist das Verfahren jedoch noch im Versuchsstadium befindlich.

Fr. Siemens legt gegenwärtig in England eine groſse Fabrik für Hartglaswaren an, welche in einigen Monaten vollendet sein wird. Wir wünschen und hoffen, daſs unser erfindungsreicher genialer Landsmann damit möglichst groſsen Erfolg erringt. (D. Ind.-Ztg. **26**. 236—235.)

Phenolzink als Schutzmittel gegen Fäulnis und Schwamm, von Busse. Phenolzinklösung ist zur Konservierung von Hopfenstangen, Baum- und Weinstockpfählen, sowie von Lagerhölzern, Kellerbalken etc. in Brauereien, Brennereien etc. sehr geeignet. Phenolzink schützt die Hölzer vor Schwamm- und Fäulnisbildung, das damit getränkte Holz hat die dreifache Haltbarkeit des gewöhnlichen. Die Anwendung ist einfach. Die Lösung wird mittels Pinsel, am besten mit etwas Zinkasche vermischt, aufgetragen. In den Poren des Holzes bildet sich dann eine festwerdende, sehr widerstandsfähige Verbindung. Schon einmalige Bepinselung konserviert die Hölzer auf lange Zeit, vorteilhafter aber ist es, den Anstrich so oft zu wiederholen, als noch von der Lösung aufgenommen wird. Hopfenstangen, Baumpfähle etc. konservieren sich bei Anwendung von Phenolzink weit besser als bei Teeranwendung. Die Stangen

kann man ganz oder nur so weit mit der Lösung bestreichen, als sie in die Erde kommen sollen. Je trockner das Holz ist, um so mehr nimmt es von der Lösung auf. Man imprägniert am besten im Freien an warmen, sonnigen Tagen. Die imprägnierten Hölzer werden auch von Insekten gemieden und bleiben frei von Wurmfraſs. (Norddeutsche Brauer-Ztg; Pol. Not. **40.** 162.)

Darstellung von reinem Schwefelwasserstoff, nach F. GEBHARD. Der Vf. schlägt vor, durch Vermischen von Schwefelcalcium oder Schwefelalkalien mit schwefelsaurem Magnesium oder Chlormagnesium Magnesiumhydrosulfid zu bilden. Erwärmt man diese Lösung über einer Gasflamme oder durch Einstellen des Gefäſses in heiſses Wasser, so beginnt alsbald eine sehr gleichmäſsige Entwicklung von reinem Schwefelwasserstoff. Dieselbe fängt bei etwa 60° an, die Temperatur steigt allmählich höher und bei etwa 95° ist die Entwicklung nahezu beendigt. Man hat es vollständig in der Hand, sie schneller oder langsamer vor sich gehen zu lassen, je nachdem man stärker oder schwächer erwärmt. Ein Überschäumen oder eine stoſsweise stürmische Entwicklung ist nicht zu befürchten. Am bequemsten und vorteilhaftesten würde die Anwendung des Schwefelcalciums sein, wie dieses im Handel zu auſserordentlich billigem Preise zu haben ist. Leider ist dasselbe aber nicht verwendbar, weil es sehr unrein ist und so viel Unlösliches enthält, daſs die Entwicklung des Gases dadurch gehemmt wird. Dagegen eignet sich ein durch Glühen von Gips mit Kohle dargestelltes Schwefelcalcium sehr gut. Man übergieſse 1 Tl. desselben mit 3 Tln. Wasser und füge 3 Tle. krystallisiertes Chlormagnesium zu. Will man Kalium- oder Natriumhydrosulfid verwenden, so sättige man eine Lösung von 1 Tl. Ätzkali oder Ätznatron in 3—5 Tln. Wasser mit gewöhnlichem Schwefelwasserstoff, füge das Doppelte des angewendeten Kali oder Natron, Bittersalz oder Chlormagnesium hinzu und erwärme gelinde. (Arch. d. Pharm. [3.] **23.** 384; Pol. Journ. **256.** 520.)

Inhalt: Bell, L., Absorptionsspektrum des Stickstoffperoxydes 658; Spektroskopische Bestimmung von Lithium 659. — Busse, Phenolzink 671. — Cocain 669. — Divers, Ed., und T. Haga, Einwirkung von Mercuronitrat auf Stickoxyd und Nitrite 662. — Divers, E., und T. Shimidzu, Einwirk. der Pyroschwefelsäure auf Metalle 661; Flüssiges Stickstoffdioxyd 662. — Email für Eisengegenstände 670. — Eder, J. M., Spektrographische Unters. von Normallichtquellen 658. — Forcrand, de, Bildungswärme der alkal. Alkoholate 659. — Friswell, R. J., Versuche mit Bechergläsern aus Hartglas 659. — Gärtner und Plagge, Desinfizierende Wirkung der Carbolsäurelösungen 665. — Gerhard, F., Darstellung von reinem Schwefelwasserstoff 672. — Goldschmied, G., Papaverin 668. — Guntz, Bildungswärme des Antimonbromürs und Antimonjodürs 661. — Hofman, H., Alkaloide der Quebrachorinde 666. — Konstant flüssiger Gummi 669. — Lehmann, K. B., Wirkung des Liebig'schen Fleischextraktes 665. — Levinstein, J., Darst. von aromat. Nitroaminbasen 668. — Lüdemann, E., Zirkon 666. — Lord, H. W., Oxalatentwickler für Gelatineplatten 668. — Martius, C. A., Organisation des Laboratoire Municipal 659. — Meyer, H., Jährlicher Gang der Luftfeuchtigkeit in Norddeutschland 657. — Morse, N. H., Apparate zum Ablesen der Gasvolume 659. — Nicol, W. W. J., Gleichgewicht in Salzlösungen 659. — Ogata, M., Einfluſs der Genuſsmittel auf die Magenverdauung 665. — v. Pettenkofer, M., Trinkwassertheorie und Choleraimmunität im Fort William in Calcutta 666. — Reinhardt, H., Relative Feuchtigkeit und ihre Wirk. auf den Menschen 666. — Shaweross, H. J., Neues Lichtpausverfahren 668. — Shenstone, W. A., Modifizierter Bunsenbrenner 659. — Siemens, Fr., Fabrikation des Hartglases und dessen Eigenschaften 670. — Troost, Thoriummetaphosphat 663.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à **M 1. 80 Pf.** Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 8 ist soeben zur Ausgabe gelangt.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 37. **Chemisches** 16. Septemb. 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1—2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

G. Witz, *Über einige Wirkungen der in der Atmosphäre der Städte vorhandenen Spuren von schwefliger Säure.* (Bull. Paris **44**. 6—14; C.-Bl. 1885. 514.)

E. Mathieu-Plessy, *Über die essigsaure Lösung der alkalischen Hyposulfite.* Essigsäure wirkt nur schwach zersetzend auf die Hyposulfite des Natriums und Kaliums. Eine kalt gesättigte Lösung von Natriumhyposulfit, mit ihrem halben Volum Essigsäure von 8° versetzt, giebt während der Zeit, die nötig ist, um bei 20—25° die Krystallisation zu bewirken (3—4 Tage) nur $1^1/_2$ p. c. Schwefel ab. Diese Lösung, in welcher das Hyposulfit zur Essigsäure etwa in dem Verhältnisse von 1 : 2 vorhanden ist, giebt schönere, besser ausgebildete und größere Krystalle, als eine wässerige Lösung mit äquivalentem Gehalte an Hyposulfit. Sie entwickelt mit Magnesium unter Erhitzen reichliche Mengen von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff. Endlich besitzen die alkalischen Hyposulfite, selbst wenn sie in Essigsäuremonohydrat gelöst sind, eine so große Stabilität, daß man sie mit den Sulfaten vergleichen kann. Dieses Verhalten spricht für die Ansicht, nach welcher man die Säure $S_2O_3H_2$ als eine substituierte Schwefelsäure betrachtet. (C. r. **101**. 59. [6.*] Juli.)

D. Gernez, *Über die reziproke Umwandlung des prismatischen und oktaedrischen Schwefels.* Größtenteils Bemerkungen zu der Prioritätsreklamation von Van't Hoff (S. 563.) (C. r. **101**. 313—15. [27.*] Juli.)

Theodor Salzer, *Löslichkeit des Lithiumcarbonates.* (Pharm. Ztg. **30**. 523.)

G. Gore, *Einwirkung der Wärme auf Ammonium- und Kaliumfluochromat.* Varenne (**81**. 36) hat gezeigt, daß auf Zusatz von überschüssiger Fluorwasserstoffsäure zu einer heißen, konzentrierten Lösung von Ammoniumdichromat ein in schönen, roten Nadeln krystallisierendes Salz entsteht, welches die Formel $NH_4F.2CrO_3$ oder $NH_4O.CrO_3.CrO_2F$ besitzt, und welches Glas angreift. Wird dasselbe in einer Röhre erhitzt, so zersetzt es sich rasch und hinterläßt ein dunkelgrünes Pulver. Durch Schwefelsäure wird es sofort zersetzt unter Abscheidung von freier Fluorwasserstoffsäure und Chromsäure. Der Vf. hat diesen Gegenstand von neuem untersucht. 1,175 g Ammoniumdichromat wurde in einem Platintiegel in Wasser gelöst, mit einem Überschusse von reiner, verdünnter Fluorwasserstoffsäure versetzt und die Flüssigkeit nahe bei Siedetemperatur zur Trockne eingedampft. Hierbei entwickelte sich kein Gas, und ebensowenig wurde die Platinschale beim Trocknen des Salzes bei 100° angegriffen. Das trockne Salz griff das Glas an. Das Gewicht desselben betrug 1,347 g, während es, wenn es nach der Gleichung:

$$2NH_4.Cr_2O_7 + 2HF = 2(NH_4F.CrO_3) + H_2O$$

entsteht, 1,287 g betragen muß. Von diesem Salze wurden 0,0925 g in einer Platinretorte erhitzt. Dabei entwickelte sich ein weißer, schwach riechender Rauch, welcher ohne Einwirkung auf Lackmuspapier und Glas war und wahrscheinlich aus Ammoniumfluorid und Sauerstoff bestand:

$$2(NH_4F.CrO_3) = NH_4F + O_3 + Cr_2O_3.$$

Der Rückstand besafs das Aussehen des Chromsesquioxydes und wog 0,0518 g, ber. 0,05146 g.

Ähnliche Versuche wurden mit der analogen Kaliumverbindung ausgeführt. Man löste 2,95 g Kaliumdichromat und 1,60 g reine Fluorwasserstoffsäure von 28,69 p. c. in Wasser und verdampfte die Lösung in einer Platinschale bei 100° zur Trockne. Das trockne Salz enthielt eine kleine Menge Chromsesquioxyd und wog 3,1764 g statt 3,1698 g, nach der Gleichung:

$$K_2Cr_2O_7 + 2HF = 2(KF.CrO_3) + H_2O.$$

Die Platinschale war hierbei nicht angegriffen worden. Hierauf wurden 0,4473 g des Salzes wie oben erhitzt, wobei sich ein farbloser, nach Fluorwasserstoff riechender Dampf entwickelte, welcher das Glas ätzte; der Rückstand wog 0,3865 g statt 0,38202 g, nach der Gleichung:

$$2(KF.CrO_3) = K_2F_2 + Cr_2O_3 + O_3.$$

Er erschien wie ein Gemenge von grünem Chromsesquioxyd mit einem geschmolzenen Salze. Durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelte sich ein farbloser Dampf, welcher Glas ätzte. Bei keinem dieser Versuche wurde die Entwicklung von freiem Fluor beobachtet. (Chem. N. **52**. 15. 10. Juli.)

G. Rousseau, *Über eine Methode zur Darstellung der Manganite der alkalischen Erden.* Im vorigen Jahre (**84**. 697) hat Vf. gezeigt, dafs das Bariummanganat, wenn es mit Chlorbarium zur Rotglut erhitzt wird, sich in krystallisiertes Manganit, MnO_2BaO, umwandelt. Er hatte zuerst gehofft, diese Methode zu generalisieren, allein er vermochte seine Untersuchungen in diesem Sinne nicht fortzusetzen, da das Bariummanganat der einzige, bis jetzt bekannte Repräsentant der Alkalierdmanganate ist, und die alkalischen Manganate sich nach RAMMELSBERG beim Erhitzen in komplexe, den Psilomelanen ähnliche Produkte zersetzen.

Nach langem Probieren ist es endlich gelungen, die Alkalierdmanganite nach einer dem WELDON'schen Prozesse ähnlichen Methode zu erhalten, welche sich davon nur dadurch unterscheidet, dafs sie sich auf trocknem Wege vollzieht. Aufserdem mufste die Reihe der Operationen des WELDON'schen Verfahrens umgekehrt werden, um die Bildung von Manganoxychlorid zu verhüten, welches stets entsteht, wenn man Manganchlorid bei Gegenwart von feuchter Luft erhitzt.

Die Alkalierdchloride werden durch Zusatz der entsprechenden Base alkalisch gemacht und in einem Platintiegel geschmolzen; sobald die Temperatur die Orangerotglut erreicht hat, bringt man soviel Manganchlorür hinzu, als der Hälfte der zugesetzten Base äquivalent ist. Man erhält dann durch doppelte Zersetzung einen Niederschlag von Manganoxydul in feiner Verteilung, welcher sich rasch in Berührung mit der Luft und der freien Base höher oxydiert und an der Oberfläche der geschmolzenen Masse eine Krone von Alkalierdmanganit bildet.

Der Vorgang ist indessen nicht so einfach, als man annehmen könnte. In Wirklichkeit geht die Oxydation des Oxyduls zuerst bis zur Bildung von Manganat. Diese Verbindung, deren Bildung ohne Zweifel dem höchsten thermischen Effekte entspricht, zersetzt sich bald durch die Wärme, eine Erscheinung, welche der Bildung und der Dissociation des Bariumsuperoxydes vergleichbar ist, indem das Manganat, welches an der Oberfläche des Bades entsteht, sich in Berührung mit den wärmeren inneren Schichten zersetzt. Diese endothermische Zersetzung wird nicht durch die umgekehrte Reaktion begrenzt, weil die Krystallisation des Manganits die Ausscheidung desselben aus dem Wirkungsfelde veranlafst. Es folgt hieraus, dafs die Zersetzung des Manganats vollständig sein kann, trotz der Gegenwart des Sauerstoffes der Luft. Während beim Bariummanganat die Wirkung sehr langsam ist, ist sie bei dem entsprechenden Strontiumsalze rascher, und fast momentan bei dem Calciummanganat. Die Stabilität ist demnach proportional dem Äquivalent der mit der manganigen Säure verbundenen Basen; sie stimmt mit den abnehmenden Bildungswärmen der Alkalierdsalze überein, wenn man vom Barium zum Strontium und Calcium geht.

Der Vf. lenkt nun die Aufmerksamkeit auf die merkwürdigen molekularen Umwandlungen, welche das mit den Basen verbundene Mangandioxyd unter dem allmählichen Einflusse der steigenden Wärme erleidet. Bis zur dunkeln Rotglut scheint dieses Oxyd in einem Zustande eigentümlicher Kondensation existieren zu können, welcher durch die Bildung von Polymanganiten, $5MnO_2.RO$, die von verschiedenen Autoren (RAMMELSBERG, GORGEU, RISLER) beschrieben worden sind, charakterisiert ist. Die Resultate des Vfs. führen aber zu der Annahme, dafs es sich bei höherer Temperatur zu depolymerisieren strebt, und dafs es sich bei Orangerotglut wie normale manganige Säure verhält.

Wenn man z. B. Manganchlorid in lebhaft rotglühendes Calciumoxychlorid bringt,

so erhält man rasch eine Krone von Dimanganit, $2MnO_2.CaO$. Diese Krystalle wandeln sich, sobald sie von den Wänden des Tiegels losgelöst sind, rasch innerhalb der schmelzenden Masse in zweibasisches Manganit um, $MnO_2.2CaO$; mit Strontiumchlorid erhält man das entsprechende Dimanganit, $2MnO.SrO$, oder ein einbasisches Manganit, $MnO_2.SrO$, je nachdem man den Tiegel mehr oder weniger stark erhitzt.

Man sieht hieraus, daſs das mit Alkalierdbasen verbundene Mangandioxyd zwischen 1000 und 1500° eine Reihe von Depolymerisationen erleidet, ähnlich, wie der amorphe Kohlenstoff in dem elektrischen Lichtbogen, und der Schwefeldampf zwischen 440 und 860°. Diese successiven Zustände werden durch die Sättigungskapazität des Oxydes manifestiert, und hieraus kann man auf die Molekularkondensation bei jeder Temperatur schlieſsen. Als Stütze dieser Erklärung dient noch die schlieſsliche Auflösung aller Manganite in oktaedrisches Manganoxydul, sobald man die stärkste Hitze des Gaslötrohres anwendet.

Der Vf. hat auf diese Weise folgende Manganite hergestellt: Strontiummanganit, $MnO_2.SrO$ und $2MnO_2.SrO$; Calciummanganit, $2MnO_2.CaO$ und $MnO_2.2CaO$.. (C. r. **101.** 167—69. [13.*] Juli.)

L. Lindet, *Über Goldphosphorbromide und Goldphosphorchlorobromid.* Der Vf. hat die den früher (**84.** 519) beschriebenen Goldphosphordoppelchloriden entsprechenden Bromide dargestellt: $Au_2Br.PBr_3$, $Au_2Br_3.PBr_5$ und $Au_2Br.PCl_3$. (C. r. **101.** 164—66. [13.*] Juli.)

Camille Vincent, *Über drei neue Rhodiumverbindungen.* Der Vf. hat folgende Verbindungen dargestellt u. analysiert: Monomethylammoniumchlororhodat, $Rh_2Cl_6(NH_3CH_3Cl)_3$; Dimethylammoniumchlororhodat, $Rh_2Cl_6[NH_2(CH_3)_2Cl]_3$, und Trimethylammoniumchlororhodat, $Rh_2Cl_6[N(CH_3)_3Cl]_6$. (C. r. **101.** 322—24. [27.*] Juli.)

Harry Baker, *Über Natriumorthovanadate und deren Analoge.* Der Vf. beschreibt zunächst folgende Orthovanadate: $Na_3VO_4.12H_2O$; $Na_3VO_4.10H_2O$ (regulär und hexagonal); $Na_3VO_4.8H_2O$ (?). Daran schlieſst sich: Natriumvanadatnatriumfluorid, $2Na_3VO_4.NaFl + 19H_2O$. (Lieb. Ann. **229.** 286—94. Juli. [2. Mai.])

4. Organische Chemie.

B. J. Boerrigter, *Über eine Verunreinigung des Äthers.* Der Vf. hat gefunden, daſs der Äther sehr oft Wasserstoffsuperoxyd enthält. Mittels Ätzkali kann man solchen Äther reinigen. Äther muſs trocken und wohl verschlossen aufbewahrt werden. Wasserstoffsuperoxyd kann neben stark reduzierenden Stoffen bestehen. Ätzkali färbt Alkohol nicht und wird von diesem auch nicht gefärbt, wenn nicht erst der Sauerstoff der Luft seine Wirkung ausüben kann, wodurch dann wahrscheinlich Aldehyd entsteht. Ätzkali färbt Äther nicht und wird von diesem auch nicht gefärbt. Mit sehr groſser Wahrscheinlichkeit kann hinzugefügt werden, daſs ein Äther, welcher H_2O_2 enthält, auch Aldehyd nachweisen lassen wird, und daſs für Ätherverwahrung Verschluſs durch Korke zu empfehlen ist. (Arch. Pharm. [3.] **23.** 532—36.)

L. Henry, *Über die Veränderung der physikalischen Eigenschaften in den Chloracetylderivaten.* Die successive Ersetzung von Wasserstoff für Chlor in dem Kerne $-CH_3$ der Acetylderivate veranlaſst in diesen eine progressive Erhöhung des Molekulargewichtes.

	Molekulargewicht	Erhöhung für 100
$CH_3-CO(OH)$	60	
		57,50
$CH_2Cl-CO(OH)$	94,5	
		36,50
$CHCl_2-CO(OH)$	129	
		26,74
$CCl_3-CO(OH)$	163,5	
$CH_3-CO(OCH_3)$	74	
		46,42
$CH_2Cl-CO(OCH_3)$	108,5	
		31,79
$CHCl_2-CO(OCH_3)$	143	
		24,12
$CCl_3-CO(OCH_3)$	177,5	

Der Gehalt an Wasserstoff, sowohl im Kerne $-CH_3$, als auch im Molekül, nimmt in entsprechender Weise ab.

	Wasserstoff in 100
$-CH_3$	20
$-CH_2Cl$	4,04
$-CHCl_2$	1,19
$-CCl_3$	0.

Diese Modifikationen in der Zusammensetzung haben gewisse Modifikationen in den physikalischen Eigenschaften zur Folge.

a. Gewisse physikalische Eigenschaften werden in progressiver und gradueller Weise modifiziert, so die Flüchtigkeit und die Dichte in flüssigem Zustande.

1° Flüchtigkeit.

	Siedep.	Differenz
$CH_3—CO(OH)$	116°	
		+69
$CH_2Cl—CO(OH)$	185	
		+ 5
$CHCl_2—CO(OH)$	190	
		+ 5
$CCl_3—CO(OH)$	195	
$CH_3—CO(OCH_3)$	55	
		+75
$CH_2Cl—CO(OCH_3)$	130	
		+14
$CHCl_2—CO(OCH_3)$	144	
		+10
$CCl_3—CO(OCH_3)$	154	

2° Dichte.

	Dichte d bei + 19,2°	Differ.
$CH_3—CO(OCH_3)$	0,9238	
		0,3114
$CH_2Cl—CO(OCH_3)$	1,2352	
		0,1456
$CHCl_2—CO(OCH_3)$	1,3808	
		0,1084
$CCl_3—CO(OCH_3)$	1,4892	

Man bemerkt, dafs die Variation dieser beiden Eigenschaften zwar progressiv, aber in ihrem Werte nicht konstant ist; die gröfste Differenz besteht zwischen dem einfachen Acetylderivate und dem entsprechenden Monochlorderivate. Dies ist ganz erklärlich, denn die Ersetzung des ersten Wasserstoffatomes durch Chlor bewirkt die bedeutendste Modifikation des Molekulargewichtes und der Zusammensetzung des primitiven Acetylderivates, wie aus den oben gegebenen Zahlen hervorgeht. Gewisse andere Eigenschaften erleiden eine alternierende Modifikation; dies gilt von der Schmelzbarkeit, wie sich aus den Chlorderivaten der Essigsäure selbst ergiebt:

	Differenz	Schmelzp.	Differenz
$CH_3—CO(OH)$		+16,5°	
			+46°
$CH_2Cl—CO(OH)$	—4	—62-63	
			—50
$CHCl_2—CO(OH)$	—4	+12,5	
			+46
$CCl_3—CO(OH)$		+58,5	

Man erkennt hieraus, dafs die Ersetzung von H durch Cl in der Essigsäure unter Bildung von Monochloressigsäure, sowie in der Dichloressigsäure unter Bildung von Trichloressigsäure eine Erhöhung des Schmelzpunktes um 46° bewirkt, während dieselbe Ersetzung in der Monochloressigsäure unter Bildung von Dichloressigsäure im Gegenteile eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um 50° veranlafst. Ferner bewirkt die Ersetzung von H_2 durch Cl_2 in der Essigsäure, sowie in der Monochloressigsäure eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um 4°.

Relationen derselben Art, aber in anderen Wertverhältnissen, zeigen sich auch sehr deutlich in der Gruppe der Acet- und Chloracetamide:

	Differenz	Schmelzp.	Differenz
$CH_3—CO(NH_2)$		82°	
			+37°
$CH_2Cl—CO(NH_2)$	+14°	119°	
			—23°
$CHCl_2—CO(NH_2)$	+16°	96-98°	
			+39°
$CCl_3—CO(NH_2)$		135-136°	

Was die Löslichkeit in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur betrifft, so lassen sich bei den Chloracetylderivaten Variationen fast analoger Art beobachten. Diese Bestimmungen lassen sich nur bei den Amiden ausführen:

$CH_3—CO(NH_2)$ Sehr löslich in Wasser. Zerfliefslicher Körper
$CH_2Cl—CO(NH_2)$ bei 18,5°: Löslich in 16 Tln. Wasser
$CHCl_2—CO(NH_2)$ bei 10,9°: Löslich in 14,3 Tln. Wasser
$CCl_3—CO(NH_2)$ bei 20,2°: Löslich in 140 Tln. Wasser.

Hieraus ergiebt sich, dafs das Acetamid und das Dichloracetamid sich durch eine besondere Löslichkeit charakterisieren. Der Vf. sieht von einer Erklärung dieser alternierenden Variation ab. Er weist nur darauf hin, dafs alle diese Acetylderivate im grunde paare oder unpaare Substitutionsprodukte des Methans, CH_4, sind. (C. r. **101**. 250—53. [20.*] Juli.)

Ludwig Wolff, *Über einige Abkömmlinge der Lävulinsäure.* α- und β-Angelicalacton und deren Verhalten zu Barytwasser, Ammoniak, Wasser, Brom (Dibromvalerolacton), Chlor- und Bromwasserstoff und Wasserstoff. (LIEB. Ann. **229**. 249—85. Habilitationsschrift Strafsburg.)

Hermann Ebert, *Zur Konstitution des Succinylobernsteinsäureäthers.* Behufs Darstellung des *Succinylobernsteinsäuredimethyläthers* $C_{10}H_{12}O_6$ wurden 9,5 g Natrium in 30 g Bernsteinsäuremethyläther eingetragen. Nach Zusatz von einigen Tropfen Methylalkohol (DUISBERG, Ber. Chem. Ges. **16**. 133) fand hierbei die Reaktion unter ganz denselben Erscheinungen statt, wie sie HERRMANN für den Succinylobernsteinsäureäthyläther beschrieben hatte. Die nach Zersetzung mit Schwefelsäure und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhaltene Substanz schmolz bei 152° und glich äufserlich, auch bezüglich der Fluoreszenz, durchaus dem Succinylobernsteinsäureäthyläther. Eisenchlorid bringt in der alkoholischen Lösung des Methyläthers (auch Äthyläthers) eine kirschrote Färbung hervor, die auf Zusatz von Säuren oder Alkalien wieder verschwindet. Eine charakteristische Verschiedenheit zwischen dem Methyl- und Äthyläther zeigt sich im Verhalten gegen Zinksulfat.

Der *Dinitrososuccinylobernsteinsäureäthyläther*, $C_{12}H_{14}N_2O_8$, entsteht als Produkt der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Succinylobernsteinsäureäther in ätherischer Lösung und ist ein äufserst feines weifses Pulver, welches im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt sich lange Zeit unverändert hält, in Berührung aber mit Luft, welche nur Spuren Feuchtigkeit enthält, sehr bald eine bräunliche Färbung annimmt. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist der Körper unlöslich, mit Phenol und Schwefelsäure giebt er die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion. Die LASSAIGNE'sche Methode der Stickstoffbestimmung versagt bei dieser Verbindung. Der Dinitrosoäther bräunt sich bei 100°, bei 113—114° schmilzt er und zersetzt sich gleichzeitig unter starkem Aufschäumen.

Der Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther ist keineswegs das einzige Produkt der Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure auf den Succinylobernsteinsäureäther. Die Reaktion nimmt nach Mafsgabe des für den letzteren angewandten Lösungsmittels und je nach der Variierung der übrigen Versuchsbedingungen einen sehr verschiedenartigen und meist recht komplizierten Verlauf. So z. B. bildet sich in alkoholischer Lösung kein Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther. Die bis jetzt begonnene Untersuchung verspricht interessante Resultate.

Erhitzt man den Dinitrosoäther mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade, so bildet sich der von HERRMANN beschriebene Chinondihydrürdicarbonsäureäther (Schmelzpunkt 132,5°). Wird der Dinitrosoäther mit Wasser erhitzt, so entweicht Kohlensäure; aus dem Reaktionsprodukte wurde der *α-Oximidopropionsäureäther* $C_5H_9NO_3$ (**83**. 133; **82**. 626) isoliert, dagegen führt Wasser den Dinitrosoäther in der Kälte in *Oximidoätherbernsteinsäure*, $C_6H_9NO_5$, $C_2H_2(NOH)\begin{cases}COOC_2H_5\\COOH\end{cases}$ über. Dieselbe ist in Wasser, Äther, Alkohol, heifsem Chloroform leicht, in kaltem Chloroform und in siedendem Benzol schwer löslich, in kaltem Benzol, sowie in Petroleumäther schwer oder unlöslich und giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion nicht. Ihr Schmelzpunkt läfst sich nicht genau bestimmen, da bei demselben und teils schon unter demselben Zersetzung unter Bildung des leichter schmelzbaren α-Oximidopropionsäureäthers eintritt. Ein reines aus Benzol umkrystallisiertes Präparat schmolz unter langsamem Aufschäumen bei 110—111°. In der mit Ammoniak im Überschufs versetzten Lösung der Äthersäure wird auf Zusatz von Bariumchlorid bei nicht allzugrofser Verdünnung durch kräftiges Schütteln ein kryptokrystallinischer weifser Niederschlag hervorgerufen; derselbe besteht aus dem basischen Bariumsalz der Oximidoätherbernsteinsäure und wird durch Essigsäure leicht wieder gelöst. Alkalien verseifen die Äthersäure in der Kälte zu Salzen der noch zu beschreibenden Oximidobernsteinsäure, in der Wärme findet unter Abgabe von Kohlensäure ihr Übergang in α-Oximidopropionsäureäther statt.

Die Oximidoätherbernsteinsäure bildet zwei Reihen von Salzen; in den Salzen der einen Reihe ist das Wasserstoffatom des Carboxyls, in denen der anderen Reihe aufser diesem auch noch das des Oximids durch Metall substituiert. Die ersteren werden als neutrale bezeichnet und besitzen die Formel: $C_2H_2(NOH)\begin{cases}COOC_2H_5\\COOM^I\end{cases}$, die letzteren als

basische: $C_2H_2(NOM^I)\begin{cases}COOC_2H_5\\COOM^I\end{cases}$. Vf. beschreibt das *neutrale* Ammoniumsalz, das Natrium-, Magnesium-, Calciumsalz (mit 2 Mol. Krystallwasser), das Bariumsalz, welches durch Reiben stark elektrisch wird, das Silbersalz und das Zinksalz. Von basischen Salzen werden erwähnt: das Calciumsalz (mit 2 Mol. Krystallwasser), welches beim Reiben elektrisch wird, so dafs die Teilchen desselben nach allen Seiten auseinander stieben. Beim Erhitzen quillt es ähnlich dem Rhodanquecksilber zu langen dicken Wulsten aus. Das Bariumsalz ($C_6H_7BaNO_5 + H_2O$) zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit aus.

Die *Oximidobernsteinsäure*, $C_4H_5NO_5 = C_2H_2(NOH)\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ erhält man in Form des Silbersalzes durch Zusammenbringen von Oximidoätherbernsteinsäure mit Natriumäthylat und Fällen des Produktes mit Silbernitrat. Mit Salzsäure zersetzt, giebt die Silberverbindung die freie Säure, welche in kleinen farblosen Kryställchen erhalten wurde und in Alkohol und Wasser löslich ist. Beim Erhitzen tritt bei 126° Zersetzung ein, ohne dafs die Substanz geschmolzen wäre. Die Säure zeigt sich zur Bildung schwer löslicher Salze geneigt; das oben erwähnte Silbersalz zersetzt sich beim Erhitzen unter Knall. Das Calciumsalz krystallisiert mit 4 Mol. Wasser.

Die Umsetzung des oximidoätherbernsteinsauren Silbers mit Jodäthyl geht rasch von statten, und bildet sich dabei der *Oximidobernsteinsäurediäthyläther* $C_2H_2(NOH)\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$.

Liegt in der Äthersäure $C_6H_9NO_5$ ein Isobernsteinsäurederivat vor, so mufste der aus dem Silbersalz mittels Jodäthyl leicht erhältliche oben angeführte Äther $C_8H_{13}NO_5$ identisch sein mit einem Nitrosoisobernsteinsäurediäthyläther $CH_2.CNO\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$, welcher event. aus Isobernsteinsäurediäthyläther durch Einwirkung von salpetriger Säure hätte gewonnen werden können. Ein darauf bezüglicher Versuch lieferte statt des erwarteten Äthers den α-Nitrosopropionsäureäther; es war also partielle Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure gleichzeitig eingetreten. Die Beantwortung der Konstitutionsfrage wurde auf anderem Wege gefunden als $\begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\C{-}NOH{-}CH_2{-}COOH\end{matrix}$. Der Dinitrosuccinylobernsteinsäureäther spaltet sich, wie mitgeteilt, durch Wasser in Oximidoätherbernsteinsäure und liefert nun auch den Beweis von der Natur des Succinylobernsteinsäureäthers als eines Paradicarbonsäureäthers. Der Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther hat die Zusammensetzung $\begin{matrix}COOC_2H_5{-}CNO{-}CO{-}CH_2\\|\qquad\qquad|\\CH_2{-}CO{-}CNO{-}COOC_2H_5\end{matrix}$. (Lieb. Ann. **229**. 45—88. 15. März. [15. Juni] Phys-Chem. Laborat. Leipzig.)

E. Divers und **T. Shimidzu**, *Über die spezifische Wirkung einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Zink bei der Darstellung des Hydroxylamins.* Es scheinen noch keine quantitativen Versuche über die verschiedene Aktivität, welche das Zink auf Schwefelsäure äufsert, ausgeführt worden zu sein. Sorgfältig geputztes Zinkblech der gleichen Qualität zeigt oft die gröfsten Differenzen in der Lebhaftigkeit, mit welcher es sich in Schwefelsäure von bestimmter Verdünnung löst. Während fünf Minuten wurde bei einem Versuch viermal soviel Zink von gleicher Oberfläche von verdünnter Schwefelsäure gelöst als bei einem anderen Versuch. Hierbei wurde eine 15prozentige Schwefelsäure angewendet. Mit verdünnterer Säure war die Differenz mitunter noch gröfser: während 20 Minuten wurde mit dreiprozentiger Schwefelsäure bei einem Versuch zehnmal soviel Zink gelöst als bei einem anderen unter gleichen Bedingungen. Allein diese Differenzen vermindern sich mit der Dauer der Einwirkung.

Zink, welches eine mittelmäfsige Empfindlichkeit gegen Schwefelsäure besafs, zeigte eine Löslichkeit in Säuren von verschiedener Stärke, welche annähernd proportional zur Verdünnung der Säure war; Zink dagegen, welches gegen dreiprozentige Säure nahezu inaktiv war, löst sich in 15prozentiger Säure während 15 Minuten in zwölfmal gröfserer Menge, als in $7^1/_2$prozentiger Säure. Diese Differenzen in der Aktivität gegenüber der Schwefelsäure zeigten sich auch bei granuliertem Zink, doch in weniger grofsem Mafse. Sie scheinen weniger durch die Verunreinigungen des käuflichen Zinks als durch galvanische Vorgänge veranlafst zu werden. Salpetersäure wirkt ebenfalls sehr unregelmäfsig auf Zink ein, doch nicht so stark, als Schwefelsäure.

Die Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure ist weit rascher als jede der beiden Säuren für sich von gleicher Verdünnung. So erhielt man durch Mischen von verdünnter Salpetersäure mit ihrem dreifachen Volum einer verdünnten Schwefelsäure, welche weniger aktiv auf Zink war, als jene, eine Mischung, welche wenig-

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

stens fünfmal so aktiv war, als die verdünnte Salpetersäure für sich. Die Versuche wurden so ausgeführt, dafs dabei keine so grofse Temperatursteigerung eintreten konnte, dafs hierdurch allein die Differenz sich erklären liefse.

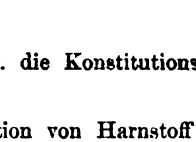
Diese Erscheinung läfst sich weder durch die Wirkung des naszierenden Wasserstoffes, noch durch die Annahme erklären, dafs die Schwefelsäure die freie Salpetersäure vor der Reduktion schützt, jedenfalls üben die gemischten Säuren eine spezifische Wirkung auf das Zink, infolge deren die Schwefelsäure durch die vereinigte Wirkung des Zinks und der Salpetersäure zersetzt wird. Für sich allein sind beide Körper inaktiv, zusammen aber zersetzen sie die Schwefelsäure, geradeso wie sie durch die vereinigte Wirkung von Selen und Salzsäure und wie die Salzsäure ihrerseits durch die vereinigte Wirkung von Stickoxyd und Zinnchlorür zersetzt wird.

Hydroxylamin in saurer Lösung wird nicht, wie man bisher annahm, durch Zink zersetzt, seine Lösung kann mit Zink gekocht werden, ohne dafs sie, solange sie sauer bleibt, eine merkliche Veränderung erleidet. Infolgedessen bleibt das Hydroxylamin, welches sich durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Zink bildet, mehrere Minuten lang unangegriffen und vermindert sich nur dann, wenn die Schwefelsäure nahezu neutralisiert ist. Auch bei Abwesenheit von freier Säure wird das Hydroxylamin in seiner Lösung durch Berührung mit Zink nur wenig zersetzt, solange die Lösung kalt ist, in heifser Lösung dagegen wird es rasch verändert.

Die Bildung von Ammoniak bei der Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Zink mufs als das Resultat der direkten Einwirkung der Salpetersäure auf das Metall angesehen werden. Es scheint also ziemlich sicher, dafs das Hydroxylamin das einzige Produkt der spezifischen Einwirkung der gemischten Säuren ist, und dafs es sich aus reiner Salpetersäure und Zink nicht bildet. (Chem. N. **52**. 7. 3. Juli [18. Juni.] London. Chem. Soc.; Journ. chem. Soc. **47**. 597—623.)

C. Scheibler, *Über die Zusammensetzung und einige Eigenschaften der Raffinose.* (Scheibler's N. Z. **15**. 32—36; Ber. Chem. Ges. **18**. 1779—1786.)

Robert Behrend, *Versuche zur Synthese von Körpern der Harnsäurereihe.* Acetessigäther und Harnstoff vereinigen sich unter Wasseraustritt beim Erhitzen ihrer alkoholischen Lösungen und liefern eine geringe Menge eines neuen Körpers, welchen man am zweckmäfsigsten darstellt, indem man 20 g Acetessigäther (1 Mol.) und 10 g Harnstoff (1 Mol.) mit etwa 40 ccm Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure in einem geschlossenen Gefäfse mehrere Tage sich selbst überläfst, dann den Alkohol über Schwefelsäure im Vakuum entfernt und den Rückstand mit Wasser wäscht. Der neue Körper stellt seideglänzende verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 165—166° vor, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Äther, besitzt die Zusammensetzung $C_7H_{12}N_2O_3$ und ist als *β-Uramidocrotonsäureäther* aufzufassen. Erwärmen mit Salzsäure bewirkt seinen Zerfall in Kohlensäure, Alkohol, Aceton und Harnstoff; alkoholisches Natron verseift den Äther schon in der Kälte augenblicklich, wässerige Natronlauge langsam, schneller beim Erwärmen. — Versetzt man die alkoholische Lösung des Äthers mit der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd in Alkohol gelöst, so fällt das entstandene Natronsalz sofort als weifser voluminöser Niederschlag aus; die nämliche Verbindung bildet sich auch beim Erwärmen des Äthers mit konzentrierter Natronlauge. Bei 100° verliert das Natriumsalz allmählich, bei 150° schneller und sehr schnell bei 170° 1 Mol. Wasser und besitzt die Zusammensetzung $C_4H_7N_2O—COONa$; das bei 180° getrocknete Salz ist nach der Formel $C_5H_5N_2O_3Na$ zusammengesetzt ($= C_4H_7N_2O—COONa—H_2O$). Durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, wird das Salz leicht zersetzt, und zwar nicht unter Bildung der zu erwartenden β-Uramidocrotonsäure, sondern eines um 1 Mol. Wasser ärmeren Körpers, welchem Vf. den Namen *Methyluracil* ($C_5H_6N_2O_2$) beilegt. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heifsem; Alkohol löst es wenig, Äther fast gar nicht auf. Bei 270—280° zersetzt sich das Methyluracil allmählich unter Braunfärbung, ohne zu schmelzen. Mit Natronlauge oder Kalilauge bildet es Salze, welche mit den durch Verseifung des Uramidocrotonsäureäthers entstehenden identisch sind: $C_5H_6N_2O_2 + NaHO = C_5H_5N_2O_2Na$. In Ammoniak löst sich das Methyluracil zwar leicht auf, beim Verdunsten der Lösung giebt es aber alles Ammoniak wieder ab. — In den Salzlösungen der alkalischen Erden und der Schwermetalle erzeugt das Natronsalz amorphe Bildungen, wahrscheinlich Salze des Methyluracils, welche durch viel Wasser vollkommen zersetzt werden. Versetzt man eine selbst verdünnte Lösung des Natronsalzes mit Höllenstein, so gesteht die ganze Lösung zu einer festen durchsichtigen Gallerte, die beim Kochen flüssiger wird, beim Erkalten den früheren Zustand annimmt. Bei 100° getrocknet, geht die Gallerte in ein weifses Pulver über, das auf Zusatz von Wasser die Gelatine regeneriert. — Zur Gewinnung des Methyluracils ist die Darstellung des reinen Uramidocrotonsäureäthers nicht

notwendig. — Dem Methyluracil giebt Vf. die Konstitutionsformel  .

Um einen Einblick in die Kondensation von Harnstoff und Acetessigäther zu gewinnen, wurden auch Aceton und substituierte Acetessigäther, sowie substituierte Harnstoffe zur Reaktion gebracht. Aceton und Harnstoff lieferten eine sehr unbeständige Verbindung; Phenyl- und Diphenylharnstoff verbinden sich weder beim Erwärmen noch beim Stehen mit Acetessigäther. Unsymmetrischer Dimethylharnstoff (Schmelzpunkt 182°) und Acetessigäther bildeten erst nach monatelangem Stehen ein Produkt, welches dem Uramidocrotonsäureäther ähnlich sich verhielt. Methyl- und Dimethylacetessigäther vereinigen sich nicht mit Harnstoff, dagegen der Monochloracetessigäther zu einer in rhombischen Tafeln krystallisierenden, bei 218° schmelzenden Verbindung, der die Zusammensetzung $C_7H_{10}N_2O_3$ zukommt.

Brommethyluracil, $C_5H_5BrN_2O_2$, bildet sich bei Einwirkung von Brom auf Methyluracil, krystallisiert aus Alkohol in mikroskopischen Prismen und zersetzt sich beim Erhitzen über 230°, ohne zu schmelzen. — Bringt man Methyluracil oder das Bromderivat mit Brom in Gegenwart von Wasser zusammen, so erhält man das *Dibromoxymethyluracil*, $C_5H_6Br_2N_2O_3$, welches schon bei 150° unter Braunfärbung sich zersetzt und über 230° erhitzt werden kann, ohne zu schmelzen. Alkalien und Ammoniak lösen den Körper leicht unter vollständiger Elimination des Broms, desgleichen Silberoxyd, Bleicarbonat und Barytwasser. Neben Brommetall entsteht alsdann das Salz einer neuen Säure, die noch nicht in einen analysierbaren Zustand gebracht werden konnte. — Bei der Bromierung des Methyluracils in Gegenwart von Wasser erhält man ein intermediäres Produkt, welches bei häufigem Umkrystallisieren allmählich in die für das Brommethyluracil charakteristischen Krystalle übergeht und wahrscheinlich die Formel: $C_7H_7BrN_2O_3$ besitzt. — Ob bei der Bildung des Dibromoxymethyluracils aus Methyluracil und Bromwasser zuerst Anlagerung von unterbromiger Säure und dann Substitution erfolgt oder umgekehrt, läfst sich vor der Hand nicht sicher erweisen; jedoch spricht auch das Verhalten des Methyluracils gegen Jod für die erste Auffassung. Man erhält dabei zunächst ein dem intermediären Bromderivat entsprechendes Produkt, von dem zwei Moleküle sich unter Wasseraustritt vereinigen, während das Bromderivat leicht durch Wasserabspaltung innerhalb eines Moleküls in Brommethyluracil übergeht. Löst man Methyluracil in Kalilauge und fügt Jod hinzu, so fällt nach dem Ansäuern mit Salzsäure ein goldgelber, in glänzenden lanzettförmigen Nadeln krystallisierender Körper von der Formel $C_{10}H_{12}J_2N_4O_5$ aus.

Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Methyluracil wurde der erwartete Uramidocrotonsäureäther nicht gebildet. Erhitzt man Jodmethyl mit dem Kalisalz des Methyluracils auf 140° im zugeschmolzenen Rohre, so erhält man zwei (vielleicht drei) Verbindungen, welche sich durch verschiedene Löslichkeit in Chloroform unterscheiden. Die am leichtesten lösliche stellt das *Trimethyluracil*, $C_7H_{10}N_2O_2$, vom Schmelzpunkt 103° vor; bei höherer Temperatur ist der Körper sublimierbar. Das schwerer lösliche Produkt ist das *Methyluracildihydrür* (Schmelzpunkt 219°), $C_5H_8N_2O_2$. Möglicherweise ist aufserdem noch ein Dimethylderivat bei obiger Reaktion entstanden. Durch Bromwasser wird das Dihydrür zunächst wieder zu Methyluracil oxydiert, welches dann weiter in Dibromoxymethyluracil übergeht.

Konzentrierten Säuren gegenüber ist das Methyluracil sehr beständig; Acetylchlorid wirkt darauf nicht ein, desgleichen Essigsäureanhydrid.

Wenn man Methyluracil mit Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid einige Stunden auf 125° erhitzt, so erhält man ein *Chlorid* von der Formel $C_5H_8N_2Cl_2$; dasselbe stellt ein gelbliches Öl dar von unangenehmem, dem Thialdin ähnlichen Geruche und siedet bei 245—247° unter ziemlich bedeutender Zersetzung. Das spez. Gewicht bei 21,8° ist gleich 1,6273 (gegen Wasser von 22,6°). Das Öl löst sich in Alkohol, Äther und konzentrierter Schwefelsäure auf. Dasselbe ist als ein Trichlorderivat eines Picolins zu betrachten, in dem ein Methinradical durch Stickstoff ersetzt ist:

Es ist nicht gelungen, das Chlor aus der Verbindung zu eliminieren. Durch Jodwasserstoffsäure wird zwar ein Teil des Chlors herausgenommen, aber zur vollständigen Reduktion sind Temperaturen nötig, bei welchem der Körper bereits unter Ammoniakentwicklung sich zersetzt. Natriumäthylat erzeugt aus dem Chlorid zunächst mit Wasserdämpfen flüchtige Verbindungen, in denen ein Teil des Chlors durch Äthoxyl ersetzt ist; im Überschusse angewendet aber Oxyderivate, die sich schwer in krystallisierbare Form bringen lassen. Bei der Oxydation von Methyluracil durch Kaliumpermanganat erhält man Acetylharnstoff (Schmelzpunkt 214°) (auch das Brommethyluracil liefert

Acetylharnstoff), neben Essigsäure, Oxalsäure und einem dritten Körper, welchen Vf. noch nicht näher untersucht hat.

Um einen zweiten Harnstoffrest in das Methyluracil einzuführen, erwiesen sich die Versuche als erfolgreich, die Verbindung zu nitrieren, als Nitroprodukt zu reduzieren und die Amidoverbindung dann in das Diureïd umzuwandeln.

Zur Nitrierung wendet man vorteilhaft Salpetersäure vom spez. Gew. = 1,5 an; neben bedeutender Menge von Oxalsäure und einer geringen Menge eines schwer löslichen Körpers entsteht dabei die *Nitrouracilcarbonsäure*, $C_5H_3N_3O_6$. Die wässerige Lösung des schwer löslichen Körpers färbt blaues Lackmuspapier grünlich gelb; derselbe löst sich in Kalilauge mit rotgelber Farbe und besitzt die Zusammensetzung $C_5H_2N_4O_5$. — Die Nitrouracilcarbonsäure trennt man von der Oxalsäure am besten durch Umwandlung in ihr schwer lösliches saures Kalisalz, welches sich beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung zersetzt; bei 130° giebt das Salz 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Wasser ab, wobei es in das Kaliumsalz des Nitrouracils übergeht. — Die Nitrouracilcarbonsäure ist zweibasisch, und zersetzt Chloride und Nitrate unter Bildung ihrer sauren Salze. Das Bariumsalz $C_5H_3N_3O_7Ba + {}^1/_2H_2O$ besteht aus kanariengelben Prismen.

Versetzt man die heiſse Lösung des Kaliumnitrouracils mit Salzsäure, so fällt beim Erkalten das Nitrouracil in goldgelben Nadeln aus; dasselbe besitzt die Zusammensetzung $C_4H_3N_3O_4\left(= CO\left\langle\begin{matrix}NH-CH\\NH-CO\end{matrix}\right\rangle CNO_2\right)$. Durch Zinn und Salzsäure wird das Nitrouracil in das *Amidouracil*, $C_4H_5N_3O_2$, übergeführt, welches ein schwach gelbliches Pulver darstellt, in Wasser schwer löslich ist, ohne zu Schmelzen beim Erhitzen sich zersetzt und in Wasser leicht lösliche Salze bildet. Ammoniakalische Silberlösung wird von der Base reduziert; verdampft man die mit Chlorwasser versetzte Lösung der Basis zur Trockne und betupft den rötlichen Rückstand mit Ammoniak, so erhält man die Murexidreaktion.

Bei der Reduktion des Nitrouracils bildet sich eine flockige Substanz, welche, unter dem Mikroskop betrachtet, groſse Ähnlichkeit mit den Blutkörperchen zeigt; an der Luft nimmt der Körper eine schwach ins Rosa spielende Färbung an. Die Substanz löst sich in Alkalien, reduziert Silberlösung schon in der Kälte und giebt intensiv die Murexidreaktion. Der Analyse zufolge ist sie das *Oxyuracil* (Isobarbitursäure),

$$C_4H_4N_2O_3 = CO\left\langle\begin{matrix}NH-CH_2\\ \quad\quad |\\ \quad\quad CO\\ \quad\quad |\\ NH-CO\end{matrix}\right\rangle.$$

Die wässerige Lösung der Salze des Amidouracils giebt mit Kaliumcyanat einen schön kanariengelben Niederschlag. Zur Darstellung dieses Körpers benutzt man die bei der Reduktion des Nitrouracils erhaltene Lösung nach Entfernung des Zinns. Der Körper wird nach dem Umkrystallisieren aus Wasser in weiſsen mikroskopischen Nädelchen erhalten, welche noch ${}^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten, das teilweise bereits im Exsiccator, schneller bei 100°, leicht und vollständig bei 170° entweicht. Die Verbindung ist ein *Hydroxyxanthin*, $C_5H_6N_4O_3 = \left(CO\left\langle\begin{matrix}NH-CH\\NH-CO\end{matrix}\right\rangle C-HN.CONH_2\right)$; sie reduziert alkalische Silberlösung nicht. Wie das Xanthin wird das Hydroxyxanthin durch Oxydationsmittel leicht in Alloxan übergeführt. (LIEB. Ann. **229**. 1—44. 4. März [15. Juni] Phys. chem. Laborat. Leipzig.)

R. Bauer, *Über Azobenzolthiosulfonsäuren und Azobenzolsulfinsäuren.* m-Hydrazobenzoldithiodisulfonsäure; m-Azobenzoldithiodisulfonsäure; m-Azobenzolmonothiodisulfonsäure; m-Azobenzoldisulfinsäure. — p-Azobenzoldithiodisulfonsäure; p-Azobenzoldisulfinsäure. Von diesen Verbindungen sind verschiedene Verbindungen dargestellt und beschrieben worden. (LIEB. Ann. **229**. 353—371. Juli [Mai] Greifswald.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Em. Bourquelot, *Identität der Diastase in den Lebewesen.* BARANETZKY (Die stärkeumbildenden Fermente in den Pflanzen. Leipzig 1878) hat im Jahre 1878 gezeigt, daſs derjenige Stoff, welcher im Pflanzenreich die Umsetzung der Stärke in Zucker vermittelt, in allen Fällen ein und derselbe Körper sei. Daſs bei der Diastase des Tierreiches ein Gleiches statthaben oder gar eine Identität aller Diastasearten in lebenden Wesen bestehen sollte, wurde dagegen von manchen bestritten. So berichtet STÄDELER (Journ. f. prakt. Chemie **72**. 250), daſs die im menschlichen Speichel enthaltene Diastase im stande sei, Salicin in Methylalkohol und Glykose zu zerlegen. Es würde sich demnach diese

Diastase von derjenigen der keimenden Gerste, welcher bekanntlich diese Fähigkeit nicht zukommt, wesentlich unterscheiden. Des Vf.s Versuche thun dar, dafs diese und ähnliche Beobachtungen auf Irrtümern beruhen; dafs weder die Diastase des Speichels Salicin zu spalten, noch diejenige des Malzes Rohrzucker zu zerlegen vermag, wie GRAHAM behauptet, sondern dafs in beiden Fällen mikroskopische Pilze als die mittelbaren Ursachen genannter Erscheinungen zu betrachten sind. Aus des Vf.s Versuchen geht hervor, dafs sämtliche Diastasearten nur Stärke, Glykogen und gewisse Dextrine zerlegen, und dafs letztgenannte Stoffe nach Behandlung mit Speicheldiastase dieselben Reduktionskoeffizienten ergeben, wie nach Behandlung mit der Diastase des Malzes oder derjenigen der Cephalopoden. Vf. glaubt, aus diesen Ergebnissen den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs ein chemischer Unterschied zwischen den verschiedenen Diastasearten nicht bestehe, dafs diese vielmehr, gleichviel, ob pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, sämtlich miteinander identisch seien. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **11.** 367; Arch. Pharm. [3.] **23.** 515.)

Em. Bourquelot, *Über die Zusammensetzung und die Gärung des Invertzuckers.* Diese Mitteilung ist durch die Kritik, welche MAUMENÉ (S. 569) an des Vf.s Arbeit (S. 531) geübt hat, veranlafst worden. Nach letzteren soll der Vf. zwei Annahmen gestellt haben, welche ungenau sind: 1. dafs der Invertzucker nur aus Glykose und Lävulose in äquivalenten Mengen besteht, und 2. dafs die Gärung eine elektive ist.

Der Invertzucker den der Vf. zu seinen Versuchen benutzt hat, war durch Erwärmung einer Lösung von 75 g Rohrzucker in 1 l Wasser mit 5 g Schwefelsäure im Wasserbade dargestellt worden. Man liefs erkalten und neutralisierte durch Barytwasser. Bei einer dieser Darstellungen enthielten 100 ccm der Lösung 7,403 g reduzierenden Zucker. Nimmt man an, dafs dieser Zucker nur aus Glykose und Lävulose besteht, so findet man unter Anwendung der Formel, dafs er 3,805 g Glykose und 3,598 g Lävulose enthält. Bei einer zweiten Darstellung enthielt die Lösung 7,498 g reduzierenden Zucker, also nach der Formel 3,864 g Glykose und 3,634 g Lävulose.

Erwägt man, dafs die Lävulose in der Wärme durch Mineralsäuren und bei Gegenwart von Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur zerstört wird, so begreift man, dafs eine kleine Menge Lävulose bei der Manipulation zerstört wird, und man gelangt zu der Ansicht, dafs der Invertzucker in der That aus gleichen Teilen Glykose und Lävulose besteht. Zu dieser Schlufsfolgerung gelangt auch ED. LIPPMANN, welcher neulich den Invertzucker durch Kohlensäure, also ohne Intervention zerstörender Agenzien dargestellt hat.

Bei der Autorität, die sich MAUMENÉ durch seine Untersuchungen über die Zuckerarten erworben hat, hat der Vf. indessen seine Ansicht durch jene Versuche nicht bestimmen lassen, er hat vielmehr damit begonnen, die Gärung eines künstlich dargestellten Gemenges aus gleichen Teilen Glykose und Lävulose zu bewirken. Hierauf hat er diese Gärung mit der des Invertzuckers verglichen, und da beide in gleicher Weise verliefen, so erschien es für ihn definitiv bewiesen, dafs in Übereinstimmung mit allen übrigen Chemikern und entgegen der Ansicht von MAUMENÉ der Invertzucker in der That nur aus Glykose und Lävulose zu gleichen Äquivalenten besteht.

Was den Einwurf von MAUMENÉ betrifft, dafs man aus dem Invertzucker nur den vierten Teil der Glykose, welche darin nach Ansicht seiner Gegner enthalten sein soll, im Zustande von Chlornatriumglykosat ausziehen kann, so bemerkt der Vf., dafs man leicht auf direktem Wege mehr als die Hälfte im reinen und wasserfreien Zustande daraus gewinnen kann, also das Doppelte von dem, was MAUMENÉ angiebt.

Endlich mifst MAUMENÉ dem Vf. bei, dafs er eine elektive Gärung annimmt. Hiergegen weist dieser ganz einfach auf die allgemeine Schlufsfolgerung seiner Arbeit hin, nach welcher der Ausdruck „elektive Gärung" zu verwerfen ist, weil die Hefe keiner Zuckerart den Vorzug giebt. Hiernach ist klar, dafs sich MAUMENÉ einer falschen Auffassung hingegeben hat. Der Vf. hat seine Mitteilungen überschrieben: „Von der elektiven Gärung", weil dieser Ausdruck in der Wissenschaft bis jetzt gebräuchlich ist, aber der Titel einer Arbeit ist noch nicht das Resultat, und es ist nur zu verwundern, dafs MAUMENÉ das Gegenteil von dem aus der Arbeit herausgelesen hat, was durch dieselbe dargelegt worden ist. (C. r. **101.** 68—70. [6.*] Juli.)

A. Müntz und **V. Marcano,** *Über die Bildung der salpeterhaltigen Erden in den Tropen.* Die Vff. haben verschiedene Erden aus Südamerika, und zwar aus verschiedenen Gegenden von Venezuela, von den Abhängen der Cordilleren, von den Thälern des Orinocogebietes und von den Küsten der Antillen untersucht. Diese erwiesen sich besonders reich an Salpeter; in allen fand man Calciumcarbonat, Calciumphosphat und stickstoffhaltige organische Substanzen. Die Salpetersäure war immer an Kalk gebunden. Diese Salpetererden finden sich besonders reichlich in der Umgegend von Höhlen, von denen einige HUMBOLDT beschrieben hat, und welche Vögeln sowie Fledermäusen als Zufluchtsorte

dienen. Die Exkremente dieser Tiere und ihre Cadaver häufen sich in den Höhlen an und bilden förmliche Schichten von Guano, welcher sich nach aufsen verbreitet und dort in Berührung mit den kalkigen Gesteinen rasch nitrifiziert wird. Dieser Guano ist fast vollständig frei von Insektenresten, Flügeldecken etc. und über Millionen von Kubikmetern verbreitet. Die fortschreitende Nitrifikation läfst sich um diese Höhlen herum beobachten; das Nitrat strahlt förmlich aus und mitunter bis auf mehrere Kilometer Entfernung. Man hat also hier eine in voller Bildung begriffene Nitratschicht. An einzelnen Stellen enthält der Boden so grofse Mengen von Calciumnitrat, dafs er durch dieses zerfliefsliche Salz förmlich in einen Teich umgewandelt ist. Folgendes ist ein Beispiel einer solchen Nitrifikation in der Umgegend der Höhle von Marguerite bei Agua Blanca:

	Guano aus dem Innern der Höhle	Erde aufserhalb der Höhle	Erde in gröfserer Entfernung von der Höhle
	p. c.	p. c.	p. c.
Organischer Stickstoff	11,74	2,41	0,80
Calciumnitrat	0,00	3,03	10,36
Phosphorsäure	3,68	1,15	6,10

In gewissen Erden findet man mehr als 30 p. c. Calciumnitrat.

Die Nitrifikation erfolgt unter dem Einfluís eines mikroskopischen Organismus ähnlich demjenigen, welchen Schlösing und Müntz in den Erden der gemäfsigten Zone gefunden haben, doch ist er etwas gröfser, als dieser.

Da wo man zugleich die Reste animalischen Lebens mit dem Salpeter (welcher sich auf deren Kosten bildet) vorfindet, und wo man gewissermafsen Schritt für Schritt der Umwandlung der stickstoffhaltigen Substanz folgen kann, läfst sich keine andere Ursache, als die Nitrifikation durch organische Fermente zur Erklärung der Bildung der Nitratschichten annehmen. In vielen anderen Salpetererden aber, welche sich in grofser Ausdehnung in den warmen Gegenden von Südamerika finden, befindet sich die organische Substanz in einem zu weit fortgeschrittenen Zustande der Umwandlung, als dafs man ohne weiteres ihren animalischen Ursprung annehmen könnte. Dies gilt für die Schichten, deren Bildung in frühere Zeiten zurückreicht, und die seit langer Zeit keine Zufuhr von nitrifizierbarer organischer Substanz erhalten haben. Man würde nicht berechtigt sein, für den Salpeter dieser Landstriche einen ähnlichen Ursprung anzunehmen, wie für jene, wenn man nicht konstant darin beträchtliche Mengen von Calciumphosphat als letzte Zeugen eines früheren animalischen Lebens und Knochenreste, deren Struktur noch erkennbar war, vorgefunden hätte. In der That haben die Vff. überall mit den Nitraten zugleich auch Calciumphosphat angetroffen.

Die Koexistenz von Nitrat und Phosphat bietet zugleich ein Mittel dar, um zu erkennen, ob der Salpeter sich am Platz gebildet hat. Denn wenn er durch die Wässer fortgeführt ist und sich an einem anderen Orte durch Verdampfung konzentriert hat, so mufs er sich von dem ihn ursprünglich begleitenden Phosphat trennen. Die Vff. werden diese Thatsache für die Theorie der Bildung der Natriumnitratschichten verwerten.

Das Nitrifikationsferment existiert in allen diesen Böden und bezeugt gleicherweise einen organischen Ursprung. Es existiert also eine vollständige Analogie zwischen den Salpetererden, deren animalischer Ursprung, insofern er sich noch vor unseren Augen vollzieht, sichtbar ist, und denjenigen, in welchen die organische Substanz bereits zum grofsen Teil oxydiert und die Produktion des Salpeters demnach verlangsamt ist.

Die Erden, in denen die organische Substanz fast verschwunden ist, sind im allgemeinen weniger reich an Nitraten, jedenfalls infolge der Vegetation und der Einwirkung der Regenwässer.

Folgendes sind einige Beispiele:

	Los Morros de San Juan	Parapara	El Encantado
Calciumnitrat	2,85 p. c.	3,50 p. c.	0,62 p. c.
Calciumphosphat	1,43	3,56	0,99
Organischer Stickstoff	0,15	0,27	0,21.

Es scheint nicht, als ob man bis jetzt den Ursprung des Salpeters in diesen Gegenden der heifsen Zone auf das organische Leben zurückgeführt habe, sondern vielmehr ihre Bildung auf die Wirkung der Gewitter. Die obigen Beobachtungen gestatten die Annahme eines rein animalischen Ursprungs dieser Nitrate. Ihre Lokalisation, die konstante Gegenwart grofser Mengen von Phosphaten, das stete Vorkommen eines nitrifizierenden Organismus und endlich die Beobachtungen bezüglich derjenigen Orte, wo die Nitrifikation noch im vollen Gange ist, schliefsen jede Annahme von der Intervention

der atmosphärischen Elektrizität aus; allein wenn diese auch nicht die unmittelbare Ursache ist, so kann sie doch in gewissem Grade als die indirekte Ursache angesehen werden, denn die durch die Gewitter gebildete Salpetersäure liefert den Pflanzen den Stickstoff, und diese dienen den Tieren als Nahrung; letztere konzentrieren den Stickstoff in ihren Geweben und Exkrementen, und die Reste des Lebens, welche an verschiedenen Orten durch die Gewohnheiten gewisser Tiere angehäuft werden, verwandeln sich unter dem Einfluſs eines mikroskopischen Organismus in Salpeter und können so die Bildung von Salpetererden an Orten veranlassen, die selten durch Regenwasser befeuchtet werden. (C. r. **101**. 65—68. [6.*] Juli.)

Victor Lehmann, *Über das Verhalten des Guanins, Xanthins und Hypoxanthins bei der Selbstgärung der Hefe.* Aus dem Nucleïn der Hefe werden beim Stehen mit Wasser bei Zimmertemperatur nur geringe Spuren von Hypoxanthin, Guanin und Xanthin in Freiheit gesetzt (womit das von KOSSEL ermittelte Konstantbleiben der Nucleïnphosphorsäure übereinstimmt). Beim Stehen mit Wasser bei Körpertemperatur wird die Gesamtmenge des Hypoxanthins geringer, die des Guanins und Xanthins gröſser. (Ztschr. physiol. Chem. **9**. 563—65. 24. April. [25. Juli.] Chem. Abteilung des physiol. Instituts Berlin.

A. Müntz, *Über einige Oxydationen und Reduktionen durch Mikroorganismen im Boden.* Der Vf. hat in einer früheren Arbeit gezeigt, daſs bei der durch Nitrifikationsfermente bewirkten Oxydation die Jodüre Sauerstoff fixieren und sich in Jodat und intermediäre sauerstoffhaltige Verbindungen umwandeln können. Diese Thatsache besitzt Interesse mit Rücksicht auf die Bildung der Nitratlager in Peru, welche Jodat enthalten. Vf. gedenkt, in einer späteren Mitteilung die hieraus zu ziehenden Konsequenzen zu entwickeln. zuvor jedoch hat er seine Untersuchungen auch auf Brom und Chlor ausgedehnt.

Durch Einführung von Bromkalium in eine geeignete Lösung, welche sich in einer aktiven Nitrifikation befindet, konnte unter denselben Bedingungen wie früher für die Oxydation des Jods auch hier die Entstehung sauerstoffhaltiger Verbindungen nachgewiesen werden. In der That gab die nitrifizierte Flüssigkeit nach dem Eindampfen auf ein kleines Volum mit Stärke und verdünnter Schwefelsäure die so empfindliche Bromreaktion, welche eintritt, wenn man mit einem Gemenge von Bromat und Bromid arbeitet[1].

Wird das Bromid für sich allein, sei es in Lösung oder sei es in Mischung. mit einer unter denselben Bedingungen nitrifizierten Flüssigkeit in derselben Weise behandelt, so zeigt sich nichts.

Die mit dem bei Gegenwart von Bromid im nitrifizierten Mittel erhaltene Reaktion zeigt also die Gegenwart einer sauerstoffhaltigen Bromverbindung an. Was den Oxydationsgrad des Broms betrifft, so läſst sich derselbe schwer bestimmen; es scheint hauptsächlich Bromat gebildet zu werden, doch entstehen auch Spuren von niederen Säuren, was man an den Bromdämpfen erkennt, welche sich beim Erhitzen, mitunter auch schon in der Kälte entwickeln. Übrigens giebt auch die mit Alkali neutralisierte Flüssigkeit mit Stärke direkt die so empfindliche Bromreaktion.

Hiernach ist erwiesen, daſs das Kaliumbromid ebenso wie das Jodid mit in die allgemeine Oxydationsbewegung, welche durch die Organismen des Bodens veranlaſst wird. hineingezogen worden ist.

Auf Grund dieser Ergebnisse sah sich der Vf. veranlaſst, zu untersuchen ob die Nitrate von Peru, in denen das Jod sich im Zustande von Jodat befindet, auch Brom als Bromat enthalten. Er prüfte zu diesem Zwecke dieselben Mutterlaugen, welche er durch Vermittlung von GRANDEAU erhalten hatte. Zuvor überzeugte er sich von der Existenz des Broms darin, was keine Schwierigkeit bot, da dieser Körper in reichlichen Mengen vorhanden ist. Um aber zu konstatieren, ob das Brom sich in oxydiertem Zustande befindet, bedarf es besonderer Vorsichtsmaſsregeln. Denn in einem Gemenge, welches Jodat enthält, kann das Bromid selbst freies Brom durch Einwirkung einer schwachen Säure geben. Fällt man die Lösung mit Bleisubacetat, so bleiben fast alle Bromsäuren in Lö-

---

[1] Um diese Reaktion zu erhalten, bringt man etwas Stärke, so groſs wie eine Erbse, in zwei oder drei Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit; sobald letztere durch die Stärke absorbiert ist, befeuchtet man sie mit einem Tropfen des geeigneten Reagenz: für ein Bromid mit Salpetersäure, welche nitrose Dämpfe enthält, für ein Gemenge von Bromid und einer sauerstoffhaltigen Bromverbindung dreifach verdünnte Schwefelsäure, und für eine sauerstoffhaltige Verbindung allein ebensolche Schwefelsäure und einen Tropfen einer reduzierenden Lösung (Zinnchlorür in einer Verdünnung von 1 : 20 hat die besten Resultate gegeben). Nach einer kürzeren oder längeren Zeit erhält man eine prachtvoll morgenrote Färbung, welche selbst bei Gegenwart von Jod auftritt.

sung; man kann sie also zum gröfsten Teile trennen und in einer Flüssigkeit, deren überschüssiges Blei durch Natriumsulfat entfernt ist, konzentrieren. Verfährt man in dieser Weise mit den Mutterlaugen der Nitrate von Peru, so läfst sich in der That die Gegenwart von Bromat konstatieren, und hierdurch wird die Ansicht, welche der Vf. über die Bildung dieser Nitratschichten ausgesprochen hat, bestätigt.

Es erschien nun ferner von Interesse, zu untersuchen, ob auch die Chloride unter ähnlichen Bedingungen oxydiert werden können. Jod und Brom finden sich an der Oberfläche der Kontinente nur spurweise, und die natürliche Oxydation dieser Körper mufs eine äufserst beschränkte sein. Das Chlor dagegen ist reichlich vorhanden, es kommt in jedem Boden vor; wenn der nitrifizierende Organismus auf die Chloride in derselben Weise wirkt, wie auf die Bromide und Jodide, so darf man erwarten, aufser den stabilen Verbindungen des Chlors im Boden noch intermediäre zu finden, welche Veranlassung zur Entwicklung chlorhaltiger Dämpfe geben können. Die Untersuchungen über diesen Gegenstand haben bis jetzt noch nicht zu einem positiven Resultate geführt; sie werden indes fortgesetzt. Wenn diese Erscheinungen, deren Existenz nach Analogien vorausgesetzt werden darf, wirklich stattfinden, so wird man ihr bei der Erklärung verschiedener Vorgänge Rechnung tragen müssen, die man bisher auf das Ozon zurückgeführt hat.

Der Vf. lenkt nun die Aufmerksamkeit auf gewisse Reduktionsvorgänge, welche, wenn sie sich auch nicht in der Natur vollziehen, doch einiges Licht auf die Funktionen der niederen Wesen werfen, welche die ganze Oberfläche der Erde bevölkern. Es ist bereits anderweits gesagt, dafs das Kaliumjodat in Berührung mit den Organismen des Bodens und bei Abschlufs von Luft in Jodid übergeht. Diese Reduktion läfst sich schon in den ersten Tagen wahrnehmen und vollendet sich nach einer verhältnismäfsig kurzen Zeit. Ebenso verhält sich das Bromat, welches ziemlich rasch in Bromid übergeht, ohne dafs man eine intermediäre Verbindung nachweisen könnte. Selbst das Kaliumchlorat giebt in Berührung mit den reduzierenden Agenzien des Bodens rasch seinen Sauerstoff ab und wird zu Chlorid reduziert. Nach einigen Wochen ist diese Reduktion vollständig. Diese Gleichheit in dem Verhalten der drei Körper gegen reduzierende Agenzien gestattet die Annahme, dafs sie sich auch bei der Oxydation gleich verhalten.

Die Organismen, welche der Vf. in den von ihm untersuchten reduzierenden Mitteln aufgefunden hat, sind denjenigen ähnlich, welchen Gayon und Dupetit, sowie Dehérain und Maquenne die Reduktion der Nitrate zuschrieben; allein er hat aufserdem noch Organismen in reichlichen Mengen aufgefunden, welche identisch mit den Nitrifikationsfermenten zu sein scheinen, und welche bei Abschlufs von Luft vielleicht die umgekehrte Rolle von derjenigen spielen können, die sie gewöhnlich in der Natur ausüben. (C. r. **101.** 248—50. [20.*] Juli.)

Léo Errera, *Über die Existenz von Glykogen in der Bierhefe.* Das Glykogen, welches Claude Bernard zuerst in der Leber der Säugetiere nachgewiesen hat, ist allmählich im ganzen Tierreich aufgefunden worden; neuere Untersuchungen[1] haben gezeigt, dafs diese Substanz auch in einer grofsen Zahl von Pilzen vorkommt und hier eine Rolle spielt, welche der der Stärke in den übrigen Gewächsen durchaus vergleichbar ist. Das Glykogen ist daher keine Verbindung, welche dem Tierreich eigentümlich ist, wie man ehedem glaubte.

Um diese Thatsachen festzustellen, hat man sich der mikrochemischen Untersuchungsmethode bedient. Jedesmal, wenn man in einer Zelle eine halbflüssige, weifsliche, lichtbrechende, opaleszierende, beim Zerdrücken des Präparates im Wasser des Objektträgers leicht lösliche Masse beobachtete, welche durch Jod eine braunrote, beim Erwärmen auf 50—60° verschwindende und beim Abkühlen wieder auftretende Färbung annimmt, mufs man auf die Gegenwart von Glykogen schliefsen. Dieser Schlufs, welcher von Morren kritisiert und durch Stas und Gilkinet bestätigt worden ist, scheint durchaus berechtigt, denn:

1. Man kennt aufser dem Glykogen keine Substanz, welche diese Eigenschaften in ihrer Gesamtheit besitzt.

2. Wenn man nach den gewöhnlichen Methoden der Analyse die Pilze, bei denen man diese charakteristische Eigenschaft beobachtet, untersucht, so kommt man dazu, eine Substanz zu isolieren, welche mit allen Eigenschaften des Leberglykogens begabt ist. Dies ist durch die Untersuchung folgender Pilze, welche sehr verschiedenen Familien angehören,

---

[1] L'épiplasme des Ascomycètes et le Glycogène des Végétaux (Thèse d'agrégation); Bruxelles, 1882. — Sur le glycogène chez les Mucorinées (Bull. Acad. roy. Belg., 3. sér., t. IV. p. 451. 1882.) — Sur le glycogène chez les Basidiomycètes (Mém. Acad. roy. Belg.; in —8°, t. XXXVII. 1885.)

bestätigt worden: Peziza vesiculosa, Tuber melanosporum, Tuber aestivum, Phycomyces nitens, Clitocybe nebularis, Phallus impudicus.

Unter den für die Chemie besonders interessanten Pilzen ist vor allem die Bierhefe (Saccharomyces cerevisiae) zu nennen. Obwohl NÄGELI (Sitz.-Ber. der math.-phys. Classe der K. bayr. Akad. d. Wissensch. **8.** 166.) ausgesprochen hat, dafs der Inhalt der Hefezellen kein Kohlehydrat in merklicher Menge enthält, so hat der Vf. doch seit seinen ersten Untersuchungen das Glykogen darin aufgesucht, und wenn er auch zu keinem definitiven Resultate gelangt ist, so konnte er doch bereits früher die Meinung aussprechen, dafs die Hefe typisches Glykogen in welchselnder Menge, ohne Zweifel je nach dem Ernährungszustande der Individuen, enthält.

Neuere Untersuchungen, welche er in der letzten Zeit ausgeführt hat, sind als eine Bestätigung dieser Ansicht zu betrachten.

In einer kräftigen Hefekultur, wie man sie erhält, wenn man etwas frische Hefe in einer Zuckerlösung aussäet, dieselbe mit Kalium- und Calciumphosphat, Magnesiumsulfat und Ammoniumtartrat versetzt und auf 30° erwärmt, bemerkt man bald, dafs die Zellen sich durch Jod nicht mehr alle gleichmäfsig gelb färben, wie es bei der ursprünglichen Bierhefe in der Regel der Fall ist. Je kräftiger die Kultur ist, um so mehr Zellen findet man, welche durch Jod braunrot gefärbt werden. Mit einiger Aufmerksamkeit läfst sich leicht konstatieren, dafs diese Zellen sehr glatt alle oben für das Glykogen angegebenen Reaktionen zeigen; die Braunfärbung verschwindet beim Erwärmen und tritt in der Kälte wieder auf; zerquetscht man die Zellen, so sieht man die braune Substanz in dem umgebenden Wasser sich lösen; hat man einen kleinen Haufen von Hefezellen, wie er sich bei den Präparationen immer bildet, so kann man sich selbst überzeugen, dafs genau an dem Orte, wo man die durch Jod gefärbten Zellen zerquetscht, die Flüssigkeit eine braunrote Färbung annimmt, welche ebenfalls beim Erwärmen verschwindet und bei der Abkühlung wieder auftritt. Nach dem Zerquetschen und der Auflösung des Glykogens färben sich die Zellreste durch Jod nur gelb, nach Art der Eiweifskörper. In vielen Hefezellen bildet das Glykogen eine halbmondförmige, lichtbrechende Anhäufung, wie man sie oft im Tierreiche beobachtet; ein andermal ist das Glykogen so reichlich vorhanden, dafs es die ganze Zelle erfüllt.

Man kann hieraus mit Sicherheit schliefsen, dafs die Bierhefe fähig ist, Glykogen zu bilden und aufzuspeichern, und zwar durch eine wirkliche synthetische Arbeit aus den Tartraten und den Zuckersubstanzen, welche man ihr zur Verfügung stellt. Dieses Glykogen bildet für sie einen Reservekohlenwasserstoff, welchen sie später bei ihrem Wachstum, ihrer Vermehrung, ihrer Respiration etc., verbrauchen, gerade wie die höheren Pflanzen die Stärke.

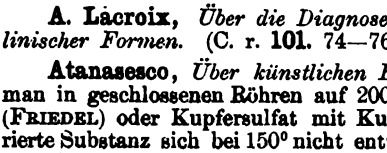
Mehrere ältere, bis jetzt vollkommen dunkle Beobachtungen erklären sich durch diese Fähigkeit der Hefezellen ohne Schwierigkeit. Dies hat der Vf. schon früher ausgesprochen, und er begnügt sich an diesem Orte, an die Beobachtungen von PASTEUR, sowie von SCHÜTZENBERGER und DESTREM zu erinnern.

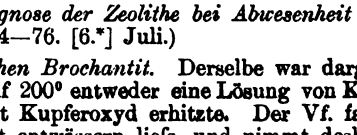
PASTEUR hat konstatiert, dafs eine wohlgenährte Hefe beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure viel Zucker giebt; die beiden anderen Autoren folgern aus ihren Analysen, dafs die Bierhefe, wenn sie in destilliertem Wasser lebt, wodurch sie offenbar genötigt ist, ihre Reservenahrung zu konsumieren, in ihrer eigenen Substanz eine kohlenwasserstoffartige Substanz zerstört, welche im Gegenteil bei der Gärung ausdauert oder während derselben ersetzt wird. Diese Thatsachen lassen sich ungezwungen nur durch das Vorhandensein von Glykogen erklären. (C. r. **101.** 283—55. [20.*] Juli.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Lacroix, *Über die Diagnose der Zeolithe bei Abwesenheit bestimmbarer krystallinischer Formen.* (C. r. **101.** 74—76. [6.*] Juli.)

Atanasesco, *Über künstlichen Brochantit.* Derselbe war dargestellt worden, indem man in geschlossenen Röhren auf 200° entweder eine Lösung von Kupfersulfat mit Wasser (FRIEDEL) oder Kupfersulfat mit Kupferoxyd erhitzte. Der Vf. fand, dafs die so präparierte Substanz sich bei 150° nicht entwässern liefs, und nimmt deshalb an, dafs das darin enthaltene Wasser als Konstitutionswasser angesehen werden mufs. Er schlägt auf Grund seiner Analyse eine der drei Formeln vor:





(Bull. Paris. **44.** 14—16. 5. Juli. Paris Soc. Chim.)

Gautier, *Über Magnesiumcalciumcarbonat.* Für dieses Mineral hat der Vf. eine ähnliche Beobachtung gemacht, wie die von ATANASESCO in der vorstehenden Notiz mitgeteilte. Es enthält ebenfalls Konstitutionswasser und mufs durch die Formel $CO<\begin{matrix}OCaOH\\OMgOH\end{matrix}$ bezeichnet werden; es würde demnach ein Hydrodolomit sein. (Bull. Paris. **44**. 1—2. 5. Juli. Paris Soc. Chem.)

A. de Schulten, *Über die Darstellung von künstlichem Magnesiumhydrat (Brucit) und krystallisiertem Cadmiumhydrat.* Man nimmt gewöhnlich an, dafs die Magnesium- und Cadmiumhydrate in Alkalien vollständig unlöslich sind. Nach neueren Untersuchungen des Vf.'s lösen sich beide in beträchtlicher Menge in einer stark konzentrierten und stark erhitzten Lösung von kaustischem Kali. Beim Erkalten dieser Lösungen scheiden sich die Hydrate in gut ausgebildeten Krystallen ab.

Um das krystallisierte Magnesiumhydrat darzustellen, löst man 12 g krystallisiertes Chlormagnesium $MgCl_2 + 6H_2O$ in 60 ccm Wasser, setzt 340 g durch Alkohol gereinigtes Kali hinzu und erhitzt, bis das Magnesiumhydrat vollständig gelöst ist, was bei 210 bis 220° geschieht. Läfst man nun die Lösung, welche vollständig klar ist, abkühlen, so erstarrt sie zu einer festen Masse, aus welcher man durch Auflösen des überschüssigen Kali in Wasser das krystallisierte Magnesiumhydrat leicht abscheiden kann. Die Auflösung des Hydrats kann auch bei niedrigerer Temperatur bewirkt werden, wenn man eine gröfsere Menge Kali nimmt. Wendet man z. B. auf 12 g $MgCl_2 + 6H_2O$ 430 g Kali an, so erhält man schon bei 180° eine klare Lösung. Das Magnesiumhydrat, welches sich beim Abkühlen abscheidet, ist ebensogut krystallisiert. Nimmt man statt Kali Natron, so löst sich das Hydrat nicht, aber verwandelt sich rasch in kleine Krystalle. Um diese Umwandlung bei 180° zu bewirken, mufs man auf 12 g $MgCl_2 + 6H_2O$ 116 ccm Wasser und 265 g wasserfreies kaustisches Natron anwenden.

Das krystallisierte Magnesiumhydrat löst sich leicht in Säuren und in einer konzentrierten Lösung von Chlorammonium beim Erwärmen. In der Rotglühhitze verlieren die Krystalle ihr Wasser, behalten aber ihre äufsere Form bei; spez. Gew. = 2,36 bei 15°; die Zusammensetzung entspricht der Formel $MgO.H_2O$.

Um das krystallisierte Cadmiumhydrat darzustellen, löst man 10 g Jodcadmium CdJ_2 in 150 ccm Wasser, setzt 360 g Kali hinzu, welches 13 p. c. überschüssiges Wasser enthält, und erhitzt, bis das Cadmiumhydrat vollständig gelöst ist, was bei ungefähr 135° geschieht. Der gröfste Teil des Cadmiumhydrats scheidet sich beim Abkühlen in Krystallen aus, aber ein kleiner Teil des Hydrats bleibt gelöst, selbst nach vollständigem Abkühlen der Flüssigkeit und sondert sich in Form amorpher Flocken ab, wenn man die Lösung durch Wasser verdünnt, ohne sie vorher eine längere Zeit stehen zu lassen. Man mufs deshalb zwölf Stunden warten, ehe man das Produkt mit Wasser behandelt, um die ganze Menge des Cadmiumhydrats krystallisiert zu erhalten. Wendet man statt Kali Natron an, so erhält man keine Krystalle.

Das krystallisierte Cadmiumhydrat bildet weifse, perlmutterglänzende Blättchen, löst sich leicht in Säuren und einer Lösung von Chlorammonium, verliert beim Erhitzen sein Wasser, behält aber die äufsere Form bei; spez. Gew. = 4,79 bei 15°. Zusammensetzung $CdO.H_2O$. (C. r. **101**. 72—73. [6.*] Juli.)

Fr. Carl von Wiegand, *Vesuvische Humite, Chondrodit von Nyakopparberg und Humit von Ladugrufvan.* (Ztschr. anal. Chem. **24**. 344—356. August. Wien.

C. Rammelsberg, *Zur chemischen Kenntnis isomorpher Silikate.* Die fortschreitende Kenntnis der morphologischen und der chemischen Eigenschaften der Mineralien hat genötigt, in vielen Fällen den Namen eines einzelnen Minerals auf eine Gruppe gleich krystallisierter, d. h. isomorpher Mineralien zu übertragen. Feldspat, Glimmer, Augit, Granat, Turmalin sind Bezeichnungen für solche Gruppen geworden, welche nirgends häufiger als in dem grofsen Gebiete der Silikate vorkommen.

Die Glieder einer isomorphen Gruppe haben oft eine analoge Zusammensetzung und lassen sich dann durch eine allgemeine Formel bezeichnen. Olivin, Granat, Turmalin, Epidot u. s. w. sind von dieser Art. Die isomorphen Mischungen innerhalb dieser Gruppen sind den Grundverbindungen gleich konstituiert.

Allein in anderen ebenso gut durch die Isomorphie ihrer Glieder charakterisierten Gruppen sind diese Gruppen nicht analog zusammengesetzt, und ihre isomorphen Mischungen weichen von den Grundverbindungen ab. Als Hauptbeispiele dürfen Feldspat und Glimmer genannt werden. Sie zeigen, dafs die Ursache der Isomorphie nicht in der Analogie der Verbindungen zu suchen ist.

Das Trisilikat des Albits und das Halbsilikat des Anorthits treten zu mannigfachen isomorphen Mischungen zusammen, den Kalknatronfeldspäten oder Plagioklasen, welche für die Kenntnis der krystallinischen Gesteine von der gröfsten Bedeutung sind. Alle

diese Zwischenglieder folgen einem Mischungsgesetz, welches sich in jedem einzelnen Falle durch die Abhängigkeit des Atomverhältnisses Al:Si von dem Na:Ca thatsächlich kontrollieren läfst.

Finden wir nun auch in anderen Silikatgruppen stöchiometrische Differenzen, so liegt die Vermutung nahe, dafs es auch hier zwei Grundverbindungen gebe, durch deren Mischung die Zwischenglieder entstanden sind. Hier ist aber die Spekulation der Erfahrung vorangeeilt; man hat zwei hypothetische Grundverbindungen konstruiert und mit Hülfe derselben die Natur der einzelnen Glieder zu deuten versucht. Man übersah, dafs es sich beim Feldspat um ein Gesetz handelt, dessen Richtigkeit an jeder einzelnen Analyse geprüft werden kann, während im vorliegenden Fall eine willkürliche Interpretation der Thatsachen stattfindet.

Von den Silikatgruppen, welche in neuerer Zeit nach dieser Richtung Gegenstand der Spekulation geworden sind, hat die Gruppe des Skapoliths das besondere Interesse des Vf.'s erregt, und er hat sich bemüht, durch eine Reihe von Versuchen die Kenntnis der chemischen Natur ihrer Glieder zu erweitern.

In krystallographischer Hinsicht ist die Skapolithgruppe sehr ausgezeichnet; alle ihre Glieder sind vollkommen isomorph, viergliedrig, und beträgt der Endkantenwinkel ihres Hauptoktaeders nahe 136°. Sie tragen sehr mannigfache Namen, stimmen aber in qualitativer Hinsicht überein; sie sind Silikate von Thonerde, Kalk und Natron. Nur in einem Gliede, dem Humboldtilith, treten noch Eisen und Magnesia in wesentlicher, in allen übrigen aber nur in geringer Menge oder gar nicht auf.

Es ist weder ein natronfreier Skapolith, der dem Anorthit entspräche, noch ein kalkfreier, dem Albit entsprechender Skapolith bekannt, welche, wie die genannten Mineralien der Feldspatgruppe, als Grundverbindungen gelten könnten. Die Zusammensetzung der einzelnen Glieder bietet aber sehr grofse Verschiedenheiten; der Säuregehalt steigt von 40 p. c. auf 60 p. c., der Kalk schwankt im umgekehrten Verhältnis zwischen 24 und 4 p. c., während die Menge des Natrons analog der Säure von 2 auf fast 10 p. c. steigt.

Wenn eine Anzahl gleichkrystallisierter Verbindungen, wie die Glieder der Skapolithgruppe, bei qualitativer Übereinstimmung so grofse Verschiedenheiten in der Zusammensetzung zeigen, so sind dieselben entweder ursprünglich vorhanden, wie dies auch in anderen Mineralgruppen der Fall ist, oder sie sind eine Folge von Umwandlungsprozessen, durch welche gewisse Bestandteile fortgeführt, andere hinzugetreten sind. Es mufs angenommen werden, dafs in der Skapolithgruppe beide Fälle zutreffen, und hierin liegt die grofse Schwierigkeit, die Thatsachen richtig zu deuten. Bei dem grofsen Reichtum an thatsächlichem Material, welches durch die zahlreichen Analysen gegeben ist, erschien es dem Vf. eine lohnende Aufgabe, zu untersuchen, ob innerhalb der Gruppe bestimmte und einfache Verbindungen auftreten, ohne Rücksicht darauf, ob dieselben ursprüngliche, oder aus einer Umwandlung derselben entstandene sind.

Bei den vielfachen Schwankungen in den Atomverhältnissen von Na : Ca : Al : Si erschien es am zweckmäfsigsten, Ca = 2R, Al = 6R zu setzen und das Verhältnis R : Si zu berechnen. Vf. fand so, dafs die Skapolithgruppe einschliefst: A) Halbsilikate, B) Verbindungen von normalen mit Halbsilikaten, C) Normale Silikate, D) Verbindungen von normalen und zweifach sauren Silikaten, dafs sie also eine nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzte Gruppe ist. Bei der Einreihung der einzelnen Mineralien ging er von den vorliegenden Analysen als Thatsachen aus und betrachtete, entsprechend dem für alle Salze geltenden Gesetze, dafs jede Sättigungsstufe durch ein einfaches Verhältnis der beiden Radikale charakterisiert ist, nur solche Silikate als selbständige, in welchen die Proportionen R : Si = 2 : 1 oder n.2 : 1 oder 2 : n.1 sind, während Zwischenverhältnisse, wie in allen ähnlichen Fällen, auf intermediäre Verbindungen zurückgeführt wurden. Es stellt sich dabei heraus, wenn man in den zusammengesetzten Silikaten mehrerer Metalle jedes einzelne Silikat als für sich bestehend deutet, dafs in der Skapolithgruppe nur die einfachsten, unendlich oft wiederkehrenden Silikate auftreten, nämlich: normale = Na_2SiO_3 = $CaSiO_3$ = $AlSi_3O_9$; Halbsilikate = Na_4SiO_4 = Ca_2SiO_4 = $Al_2Si_3O_{12}$; zweifach saure = $Na_2Si_4O_5$ = $CaSi_2O_5$ = $AlSi_6O_{15}$, und Verbindungen je zweier von ihnen. In der Gruppe B, welche die Mehrzahl der Fälle umfafst, wurden Verbindungen von 1 und 6 Mol., von 1 und 3 Mol., von je 1 Mol. und von 4 und 1 Mol. normalem und Halbsilikat gefunden. Die Verbindung von normalem und zweifach saurem Silikat (Gruppe D) bestand aus 3 und 1 Mol. (Sitz.-Ber. d. Berliner Akad. d. Wissensch. 1885. 589; Naturf. **18**. 299—300.)

C. Zincken, *Der Ursprung des Bitumens nach S. J. Peckham.* (Österr.-Ztschr. **33**. 430—32, 439—40, 462—64, 476—79 etc.)

7. Analytische Chemie.

R. Wollny, *Reagenzien für das analytische Laboratorium.* Der Vf. schlägt vor, die für die qualitative und quantitative Analyse gebräuchlichen Reagenzien in Normallösung herzustellen, d. h. nach Grammäquivalenten, so dafs 1 l entweder 1 Äq., 5 Äq. oder 10 Äq. je nach der Löslichkeit enthält. Dies wird zugleich auf der Etikette notiert und auf derselben auch noch einige andere wichtige Zahlen vermerkt. Der Vf. hat ein Heft herausgegeben, welches 160 in dieser Weise gedruckte Etiketten enthält, die ohne weiteres zum Aufkleben benutzt werden können.

Aufserdem empfiehlt er zur Aufbewahrung der Reagenzien Pipettflaschen, welche mit einer mit Gummiball versehenen Pipette ausgerüstet sind, die zugleich als Stöpsel dient. (Ztschr. anal. Chem. **24.** 402—8. August.)

H. Hager, *Sulfocarbonate als Ersatz des Schwefelwasserstoffes in der qualitativen Analyse und bei Prüfung der Arzneikörper.* (Pharm. C.-H. **26.** 368—69 und 374—77).

Bernhard Fischer und **Otto Philipp,** *Dimethylamidoazobenzol als Indikator für Alkalimetrie.* An Indikatoren für saure Endreaktion besitzen wir bekanntlich keinen Überfluſs. Wenn man für diesen Zweck lediglich Substanzen ins Auge faſst, welche die saure Endreaktion durch das Auftreten — nicht durch das Verschwinden — einer charakteristischen Färbung anzeigen, so kommen für die Praxis eigentlich nur der Lackmusfarbstoff und das sogen. Methylorange in betracht. Unstreitig nimmt auch heute noch der Lackmusfarbstoff unter allen Indikatoren den ersten Rang ein, trotzdem sein Gebrauch, wie jedem Praktiker bekannt ist, mit manchen Unzuträglichkeiten verknüpft ist. Das Methylorange, erst in jüngerer Zeit von LUNGE als Indikator empfohlen, hat sich bis jetzt namentlich in den technischen Laboratorien Eingang verschafft. Es besitzt vor dem Lackmus den Vorzug, daſs es auch bei Gegenwart freier Kohlensäure exakte Resultate liefert. Seine Anwendung beruht darauf, daſs seine wässerige, orangefarbene Lösung durch eine geringe Menge freier Säure nelkenrot gefärbt wird.

Eigentümlicherweise hat dieser wertvolle Indikator unter den analytischen Praktikern und namentlich auch unter unseren Fachgenossen noch nicht diejenige Beachtung gefunden, welche er seinen wichtigen Eigenschaften nach verdiente. Die Gründe hierfür mögen darin zu suchen sein, daſs unter dem Namen Methylorange Produkte ungleicher Zusammensetzung im Handel vorkommen, deren Reinheit schwer zu kontrollieren, daſs ferner, wie wir uns wiederholt überzeugten, für manche der Übergang von Orange in Nelkenrot kein besonders auffälliger ist.

Diese Übelstände fallen weg, wenn man an Stelle des Methylorange (Dimethylamidoazobenzolsulfonsäure) die freie Base, das Dimethylamidoazobenzol ($C_6H_5-N=N-C_6H_4N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$) benutzt. Dasselbe kann von jedem mühelos in reinem Zustande dargestellt werden und bietet den Vorteil, daſs es die Endreaktion durch einen scharfen Übergang von Citronengelb in Nelkenrot anzeigt, so daſs bei seiner Benutzung selbst bei künstlicher Beleuchtung Bestimmungen unbedenklich ausgeführt werden können.

Zur Darstellung desselben löst man 9,3 Tle. (1 Mol.) Anilin in 30 Tln. (2 Mol.) Salzsäure (25 p. c.) und trägt in die mit Wasser verdünnte und gut abgekühlte Flüssigkeit unter Umrühren eine Lösung von 7 g (1 Mol.) Natriumnitrit in Wasser ein. Die so erhaltene Flüssigkeit gieſst man nach kurzer Zeit in eine Lösung von 12 g (1 Mol.) Dimethylanilin in 15 g Salzsäure ein, läſst ein wenig stehen und fügt alsdann soviel Natriumacetat (etwa 30 g) hinzu, daſs die Flüssigkeit deutlich nach Essigsäure riecht. Die sich abscheidenden Krystalle erhält man durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in reinem Zustande; ihr Schmelzpunkt liegt bei 115°. Die Vff. benutzten für ihre Versuche eine spirituöse Lösung (1 : 200) des Dimethylamidoazobenzols und setzten von dieser auf je 100 ccm Flüssigkeit fünf Tropfen zu. Die Flüssigkeit färbte sich milchig citronengelb; äuſserst gering. Mengen von mineralischen Säuren verwandelten die Färbung in nelkenrot. Als Probeflüssigkeit diente normale Schwefelsäure, die gegen eine normale Natronlauge eingestellt war, deren Zuverlässigkeit man aufserdem durch mehrfache Titrationen gegen kohlensaures Natron gesichert hatte.

Aus dem von den Vff. mitgeteilten Belege ergiebt sich, daſs das Dimethylamidoazobenzol in der That ein brauchbarer Indikator für saure Endreaktion ist. Es teilt die Vorzüge des Methylorange, welche darin bestehen, daſs es gegen freie Kohlensäure durchaus unempfindlich ist. Die Vff. überzeugten sich davon, daſs stundenlanges Einleiten von Kohlensäure ohne jede Einwirkung auf dasselbe ist. Es ist ferner leicht in reinem Zustande zu erhalten, der Farbenübergang von Citronengelb in Rot ist sehr scharf und auffällig.

Bemerkenswert ist noch, daſs verschiedene Säuren eine verschiedene Rötung des Indikators bewirken, z. B. Salzsäure ihn mehr kirschrot färbt.

Versuche, mit Dimethylamidoazobenzol getränktes Filtrierpapier zu Reagenszwecken zu benutzen, scheiterten. So präpariertes Papier zeigte selbst bei relativ groſsen Säuremengen keinen scharfen Farbenübergang; es liegt dies wahrscheinlich daran, daſs das Dimethylamidoazobenzol von der Faser sehr energisch fixiert wird. — Gute Resultate lieferten dagegen mit einer spirituösen Lösung der Substanz getränkte Gipsplatten. (Arch. Pharm. [3] **23**. 434—38.)

G. Lunge, *Neue Anwendungen des Nitrometers.* Im Anschluſs an die unter einem, dem obigen ähnlichen Titel publizierte Arbeit von ALFRED W. ALLEN (**58**. 520) beschreibt Vf. eigene, zum Teil von denen ALLEN's abweichende und weit über dieselben hinausgehende Methoden, zu deren Ausführung man das Nitrometer verwenden kann. Nachdem Vf. über die Beseitigung der Nachteile und der Fehlerquellen, welche seitens ALLEN dem Nitrometer zugeschrieben worden sind, einige Notizen gegeben hatte, bemerkt er, daſs der Apparat als *Absorptiometer* zu empfehlen sei. Man kann damit die Löslichkeit von Gasen in beliebigen (das Quecksilber nicht angreifenden Flüssigkeiten) bestimmen, nicht nur bei dem gerade herrschenden, sondern auch bei höherem oder niederem Drucke. Dann eignet sich das Nitrometer als Reduktionsapparat von Gasvolumen für Temperatur und Druck.

Den Vorschlag ALLEN's, das Nitrometer für viele Zwecke statt mit Quecksilber mit einer gesättigten Salzlösung zu füllen, hält LUNGE im ganzen nicht für empfehlenswert.

Es wird im weitern die Verwendung des Nitrometers zur Analyse von käuflichem Natriumnitrit, von Wasserstoffsuperoxyd, zur Bestimmung des Harnstoffes, von Amiden, Ammoniaksalzen, Diazoverbindungen, von Kohlensäure in Carbonaten besprochen. Eine sehr interessante Anwendung des nitrometrischen Prinzips ist diejenige zur Titrierung von Normallösungen ohne jede Abwägung oder Abmessung einer Substanz von bekannter Zusammensetzung: Sehr elegant ist dies auszuführen für die Titerstellung von Chamäleonlösung ohne Wage, Gewichte oder Normalsubstanz. Man zersetzt zu diesem Zwecke ein bestimmtes Volum derselben nach Ansäuern mit Schwefelsäure durch einen Überschuſs von Wasserstoffsuperoxyd von beliebigem, unbekanntem Gehalte. Die völlige Entfärbung der Flüssigkeit zeigt, ob ein Überschuſs vorhanden war. Wie bei der Analyse von Wasserstoffsuperoxyd gezeigt wird, kommt die Hälfte des dabei entwickelten Sauerstoffes auf Rechnung des Chamäleons, und wird somit im Nitrometer dessen Wirkungswert sofort in Sauerstoff ausgedrückt erhalten, wenn man das abgelesene und auf Normalien reduzierte Gasvolum durch zwei dividiert. — Zur *Titerstellung von Normalsäure* kann man ein bestimmtes Volum derselben mit einer ungewogenen, aber jedenfalls überschüssigen Menge von Soda, Marmor und dergl. versetzen und die ausgetriebene Kohlensäure messen. Dasselbe Verfahren kann zur Titerstellung von Lösungen von Natriumcarbonat unter gleichen Umständen dienen, d. h. mit Anwendung einer unbekannten Menge, aber jedenfalls eines Überschusses von Säure.

Im allgemeinen kann man das Nitrometer als analytischen Apparat in allen (oder doch wohl den meisten Fällen) benutzeu, wo bei einer Reaktion eine bestimmte Menge eines in der Zersetzungsflüssigkeit wenig oder gar nicht löslichen und auf Quecksilber nicht einwirkenden Gases entsteht, durch dessen Messung der zersetzte Bestandteil bestimmt werden kann.

Vf. hat ferner gefunden, daſs Wasserstoffsuperoxyd sich gegen eine Lösung von Chlorkalk genau wie gegen das Chamäleon verhält, d. h. beide Substanzen geben ihren aktiven Sauerstoff zu gleichen Teilen her, um freien inaktiven Sauerstoff zu liefern, und giebt daher die Hälfte des entwickelten Gases stets das Maſs des aktiven Sauerstoffes an, welchen der nicht im Überschuſs vorhandene Bestandteil zu liefern im Stande ist. Man kann mithin mittels überschüssigen Wasserstoffsuperoxydes den Gehalt des Chlorkalks, mittels überschüssigen Chlorkalks denjenigen des Wasserstoffsuperoxydes sofort bestimmen. Die Reaktion geht beim Zusammentreffen der Substanzen augenblicklich und glatt vor sich, die Resultate sind genügend genau; nur darf das Wasserstoffsuperoxyd keine irgend gröſsere Menge freier Säure enthalten, damit nicht Chlor frei wird. Auch *Ferricyankalium* reagiert in Gegenwart von Ätznatron auf Wasserstoffsuperoxyd, wie Chamäleon und Chlorkalk ein, kann also ebenfalls auf diesem Wege genau und schnell analysiert werden. Auch zur *Bestimmung der Salpetersäure* durch Zersetzung mit Eisenchlorür und Austreibung des Stickoxydes kann das Nitrometer dienen.

Umgekehrt, wie in den bisher besprochenen Fällen, kann man im Nitrometer auch analytische Bestimmungen durch die absorbierende Wirkung der zu analysierenden Substanz auf Gase ausführen. Hierher gehört z. B. die *Bestimmung des Indigotins und Indirubins im Indigo* durch Reduktion zu Indigoweiſs und Messen des zu dessen Oxydation erforderlichen Sauerstoffes.

Das Nitrometer vereinigt schliefslich als *gasanalytischer Apparat* die meisten Vorzüge der BUNTE'schen und der HEMPEL'schen Gasbürette mit der Möglichkeit, über Quecksilber zu arbeiten.

Nach diesen Ausführungen empfehle es sich, dafs die Apparatenhandlungen folgende Modifikationen des Instrumentes anfertigen lassen: 1. Das gewöhnliche Nitrometer mit Teilung bis zu 50 ccm, 2. das Nitrometer mit kugelförmiger Erweiterung mit Teilung von 100—140 ccm; 3. das Nitrometer für Rauchgase mit Teilung von 60—100 ccm; 4. das Korrektionsinstrument für Gase mit Teilung von 100—140 ccm und mit einfachem Hahn (statt des Dreiweghahns). (Chem. Ind. **8**. 161—71. Mai. Zürich.)

M. Knoll, *Geben die bisherigen Untersuchungsmethoden des Selterswassers auf seine Reinheit ein zuverlässiges Resultat?* Versuche ergaben, dafs die KÜBEL'sche Methode der Chamäleontitrierung zur Bestimmung der organischen Substanz nur anwendbar ist bei Quell-, Flufs- und Trinkwässern, solange dieselben nur kleine Mengen von Chloriden enthalten, da die bei der Untersuchung zugefügte Schwefelsäure aus den Chloriden Salzsäure in Freiheit setzt, welche mehr oder weniger Chamäleon zersetzte und entfärbte, je schneller oder je langsamer die Flüssigkeit zum Sieden kam. Bei Mineralwässern, Salzsoolen etc. giebt diese Methode falsche Resultate.

Die Reaktion auf salpetrige Säure mit Jodzinkstärke ist ebenfalls nicht mafsgebend. Das natürliche Selterswasser giebt mit obigem Reagens sofort starke Bläuung, und ist das künstliche Selterswasser nach der Analyse von FRESENIUS bereitet, so enthält es Natriumnitrat. Ferner bringt das Calcium chloratum puriss. und Magnesium chloratum puriss. nicht unbedeutende Bläuung in Jodzinkstärkelösung hervor, und ist es fraglich, ob diese Bläuung wirklich von salpetriger Säure herrührt. Was die Ammoniakreaktion betrifft, so kann dieselbe auch bei einem aus destilliertem Wasser bereiteten Selterswasser eintreten, wenn zur Bereitung des Wassers das erste Destillat genommen wird, da im Anfang des Destillierens immer Ammoniak mit übergeht. (Ztschr. f. Mineralwasser-Fabrik. **2**. 64—66.)

J. Peter, *Bestimmung des Schwefels in Stahl, Eisen und Gufseisen.* Von der zu untersuchenden Probe werden 10 g zerkleinert und mit Salzsäure behandelt, welche mit ihrem doppelten Volum Wasser verdünnt ist. Die Lösung geschieht anfangs in der Kälte und zuletzt bei Siedehitze, bis alle Gasentwicklung aufhört. Das Gas wird in eine konzentrierte Kaliumpermanganatlösung (50—60 g im Liter) eingeleitet, welche in einem kleinen Fufscylinder enthalten ist. Eine Flüssigkeitshöhe von 10 cm ist für die Absorption ausreichend. Unter diesen Bedingungen wird aller Schwefelwasserstoff und auch ein geringer Teil des Phosphorwasserstoffes oxydiert; der Siliciumwasserstoff dagegen nicht. Wenn die Permanganatlösung weniger konzentriert ist, so kann leicht ein Verlust von Schwefel eintreten. Die Permanganatlösung wird dann in eine Schale gegossen und der Absorptionscylinder mit etwa 20 ccm reiner Salzsäure und darauf mit etwas destilliertem Wasser ausgewaschen, wonach man zum Sieden erhitzt. Bei hinreichender Konzentration greift die Salzsäure das Permanganat an unter Entwicklung von Chlor, welches oxydierend wirkt, die Flüssigkeit entfärbt sich, und man erhält eine Lösung von Manganchlorür, die allen Schwefel als Schwefelsäure enthält. Diese wird verdünnt, mit Chlorbarium versetzt und die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. Der Niederschlag ist vollkommen frei von Silicium, selbst wenn man ein Siliciumeisen von 12 p. c. Silicium analysiert hat.

Bei sehr schwefelreichen Eisensorten (mit mehr als 2 p. m. Schwefel) ist es ratsam, nur fünf, ja wohl gar nur 2 g davon zu nehmen und der Permanganatlösung etwas ganz konzentrierte Natronlösung, die frei von Sulfaten ist, zuzusetzen. (Bull. Paris. **44**. 16—17. 5. Juli.)

L. L. de Koninck, *Nachweis von Chloriden bei Gegenwart von Bromiden und Jodiden.* Die die Chloride, Bromide und Jodide enthaltende Lösung wird, wie gewöhnlich, mit Silbernitratlösung in geringem Überschufs versetzt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und sorgfältig ausgewaschen, bis die letzte Spur löslichen Silbersalzes entfernt ist, d. h. bis die letzten Anteile des Waschwassers mit einer Bromkaliumlösung keine Trübung mehr liefern.

Der Silberniederschlag wird dann einige Minuten lang mit seinem vier- bis fünffachen Volum einer ziemlich konzentrierten (zehn- bis fünfzehnprozentigen) Lösung von Ammoniumsesquicarbonat in der Kälte digeriert. Die klar gewordene Flüssigkeit dekantiert man durch ein kleines Filter, sammelt das Filtrat in einem Proberöhrchen und setzt zu demselben einen Tropfen Bromkaliumlösung.

Wenn die ursprüngliche Substanz ein Chlorid enthielt, so wird das erhaltene Chlorsilber wenigstens teilweise durch das Ammoniumcarbonat gelöst worden sein, und durch Zusatz von Bromkalium zu dieser Lösung wird ein Niederschlag von Bromsilber entstehen. Diese Reaktion ist um so empfindlicher, als die ammoniakalische Lösung in Anbetracht ihres geringen Volums so zu sagen mit Chlorsilber gesättigt ist.

Dadurch, das man sich des Bromkaliums statt der Salpetersäure oder des Jodkaliums als Reagens auf Chlorsilber bedient, entgeht man der Täuschung, welche sonst durch in die Lösung übergegangenen Spuren von Bromsilber hervorgerufen werden könnte.

Will man die beschriebene Methode zum Nachweis des Chlors auf ein Gemenge anwenden, welches Jodate enthält, so muſs man den Silberniederschlag nach dem Filtrieren und Auswaschen mit schwefliger Säure behandeln, welche das Silberjodat zu Jodsilber reduziert und so verhindert, daſs es das Resultat beeinträchtigt.

Auch die Anwesenheit von Cyan macht eine Komplikation des Verfahrens notwendig. Der Silberniederschlag muſs zunächst bis zur völligen Zersetzung des Cyansilbers erhitzt werden. Reduziert man den Rückstand mit Zink oder Cadmium und verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine Lösung, welche nur noch Chlor, Brom und Jod enthält, und welche man neuerdings mit Silbernitratlösung fällt.

Die Gegenwart von Schwefelverbindungen hindert die Anwendung der Methode nicht. (Ztschr. anal. Chem. **24**. 376—79. August. [Januar.] Lüttich.)

E. Bohlig, *Eine neue Methode zur maſsanalytischen Bestimmung des Chlors.* Diese Methode beruht auf der groſsen Unlöslichkeit des oxalsauren Silberoxyds und dessen fast momentaner Umsetzung mit gelösten Chlormetallen in neutralen Lösungen. Soll in einer beliebigen Lösung Salzsäure oder ein Chlormetall bestimmt werden, so wird ein gewisses Volum derselben mit basisch kohlensaurer Magnesia einige Sekunden gekocht, filtriert und je nach der Konzentration ein aliquoter Teil dieses Filtrates nach dem Abkühlen, resp. Verdünnen, mit trockenem, oxalsaurem Silber geschüttelt, nach kurzem Stehen filtriert und die Hälfte des ursprünglichen Volums mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und mit Chamäleonlösung, welche auf $^1/_{10}$-Normaloxalsäure eingestellt ist (jeder Cubikzentimeter Chamäleon entspricht dann 0,007 g Chlor), in gewöhnlicher Weise titriert.

Die geringe Löslichkeit des oxalsauren Silbers wird mit Chamäleonlösung ein für allemal bestimmt und für ein bestimmtes Volum in Abrechnung gebracht.

Vf. bedient sich dieser Methode mit vielem Vorteil bei Wasseranalysen. Bei Gegenwart von organischen Stoffen fällt man das gebildete oxalsaure Salz zuvor mit Chlorcalcium und Ammoniak aus und titriert den gewaschenen oxalsauren Kalk. (Ztschr. anal. Chem. **24**. 408. August.)

H. Hager, *Naphtol als Reagens auf freies Chlor und Brom.* Naphtol in einprozentiger weingeistiger Lösung läſst sich als ein direktes Reagens auf Chlor und Brom im freien Zustande anwenden, denn es erzeugt mit diesen Haloïden weiſsliche Trübungen und Fällungen, welche bei Chlor eine gelblichgrüne, bei Brom eine gelbe Farbe annehmen. Schwache Trübungen bewahren längere Zeit einen weiſslichen Farbenton. Die ein bis zwei Tage alte Naphtollösung giebt mit destilliertem Wasser klare Mischungen, während die soeben bereitete Lösung auf Wasser geschichtet in der Kontaktschicht nur scheinbar eine unbedeutende Trübung erkennen läſst, und zwar infolge der gegenseitigen Berührung zweier Flüssigkeiten von verschiedenem spez. Gewichte.

Setzt man zu 5—6 ccm Chlorwasser 1 ccm der Naphtollösung und mischt, so resultiert eine milchig-weiſslich-trübe Flüssigkeit, welche im Verlaufe mehrerer Minuten eine gelbgrünliche Farbe annimmt. Mit Bromwasser entsteht eine milchähnliche, aber alsbald gelb werdende Mischung.

Nun kommt es in der Analyse meist darauf an, Chlor und Brom in Spuren nachzuweisen, in welchem Falle die Reaktion in anderer Weise zur Ausführung kommen muſs. Die zu prüfende Flüssigkeit giebt man zu etwa 3—4 ccm in einen engen Reagiercylinder und gieſst von der Naphtollösung etwa 0,5 ccm sanft darauf, so daſs diese jene überschichtet. Je nach dem Umfange der Spuren Chlor und Brom bildet sich alsbald oder im Verlaufe einiger Minuten eine weiſslich-trübe Kontaktschicht, welche bei gelinder Agitation in vibrierende Bewegung gesetzt, an Umfang oder Dicke und auch an Dichtigkeit zunimmt. Wird völlige Mischung bewirkt, so erfolgt meist eine weiſslich opaleszierende, mehr oder weniger trübe Mischung. Die in farblosen wässerigen Flüssigkeiten infolge der Chlorspuren entstandene weiſsliche Kontaktschicht nimmt im Verlaufe einer Viertel- bis halben Stunde einen schwachen grünlichen Ton an. Die durch Brom entstandene weiſstrübe Kontaktschicht wird nach und nach etwas gelblich. Es ist zweckmäſsig, etwa 5 ccm der zu prüfenden und nur schwache Spuren Chlor oder Brom enthaltenden Flüssigkeit mit etwa 1 ccm der Naphtollösung zu überschichten und fünf bis zehn Minuten der Ruhe zu überlassen. Während dieser Zeit bildet sich bei entfernten Spuren Chlor und Brom die weiſslichtrübe Schichtung. Bewirkt man dann Mischung, so erfolgt bei wässerigen Flüssigkeiten und geringen Spuren Chlor oder Brom eine nur weiſslich opalisierende Flüssigkeit, deren Opaleszenz aber andauert. Manche Flüssigkeiten bleiben nach der Mischung klar. Wäre die trübe Mischung infolge Ausscheidung des Naphtols oder einer anderen Substanz, welche nicht Chlor und Brom ist, entstanden, so

wird sie entweder nicht opalisierend trübe sein oder im Verlaufe einiger Minuten klar werden.

Um sich bezüglich dieser Reaktion einen sicheren Blick anzueignen, nehme man Chlorwasser, welches man mit der doppelten, fünffachen, zehnfachen und zwanzigfachen Menge destillierten Wasser verdünnt der Reaktion unterwirft. Bei $^1/_{20000}$ Chlor- und Bromgehalt treten die weifslich-trüben Kontaktschichten kräftig im Verlaufe einiger Minuten hervor. Bei 40000facher Verdünnung mufsten zehn bis zwölf Minuten abgewartet werden, ehe eine deutlich erkennbare, schwache weifslich-trübe Kontaktschicht hervortrat. Hier scheint überhaupt die Grenze der Reaktion zu liegen.

Um Salzsäure auf Chlorgehalt zu prüfen, gebe man etwa 3 ccm der Säure (25 p. c.) in einem engen Reagiercylinder und verdünne sie mit etwa 1 ccm destilliertem Wasser, ehe man 0,5 ccm der Naphtollösung darauf schichtet. Erfolgt erst nach sechs Minuten eine weifslich-trübe Kontaktschicht, so dürften die Spuren Chlor über $^1/_{20000}$ hinausgehen. Eine konzentrierte Salzsäure erfordert für diese Reaktion immer eine Verdünnung, so dafs ihr HCl-Gehalt nicht über 20 p. c. hinausgeht.

Salpetersäure erfordert eine stärkere Verdünnung, die offizinelle 30prozentige z. B. eine Verdünnung mit mindestens 2 Vol. Wasser, denn im anderen Falle wirkt die Säure auf Naphtol chemisch ein, so dafs die gewünschte trübe Kontaktschicht nicht zur Erscheinung kommt.

Ferrichloridlösung ist vor der Reaktion ebenfalls mit gleichviel Wasser zu verdünnen. In der Spuren Chlor enthaltenden Lösung tritt die weifslich-trübe Kontaktschicht alsbald ein; dagegen in der Spuren Salpetersäuren enthaltenden Ferrichloridlösung erfolgt ebenfalls dieselbe trübe Kontaktschicht, nur drei bis sechs Minuten später. In beiden Fällen ist die später durch Schütteln bewirkte Mischung klar und nicht opaleszierend. Dieser letztere Umstand erfolgt auch bei vielen anderen Lösungen, so dafs in diesen Fällen nur die weifslich-trübe Kontaktschicht entscheidet.

Die weingeistige einprozentige Naphtollösung ist unverkennbar ein sehr bequemes und willkommenes Reagens in allen den Fällen, in welchen die Erkennung von Spuren, entsprechend $^1/_{35000}$, ohne Werth ist, wie z. B. in dem offizinellen Liq. Ferri sesquichlorati.

Gegen Jod zeigt sich Naphtol indifferent, denn es erzeugt in einer wässerigen Jodlösung weder eine Trübung, noch erzeugt es in seiner weingeistigen Lösung einer Jodlösung aufgeschichtet eine trübe Kontaktschicht. Daher ist es möglich, dafs sich in einer verdünnten Jodlösung etwa gegenwärtige Spuren Chlor oder Brom leicht mit der Naphtollösung nachweisen lassen, welche Nachweisung bisher nur auf umständlichem und oft unsicherem Wege möglich war. (Pharm. C.-H. **26**. 366—67.)

G. Tammann, *Über den Nachweis und die Bestimmung des Fluors.* (Ztschr. anal. Chem. **24**. 328—43. August. Dorpat.)

O. Reitmair und **A. Stutzer**, *Bestimmung des Stickstoffes in organischen Stoffen vegetabilischen oder animalischen Ursprunges.* Die Vff. teilen ihre Erfahrungen über die KJELDAHL'sche Methode mit und beschreiben die Apparate, die sie mit Vorteil benutzen. (Rep. anal. Chem. **5**. 232—36.)

Th. Pfeiffer und **F. Lehmann**, *Notiz zur Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode.* (Ztschr. anal. Chem. **24**. 388—92. August. [Jan.] Göttingen.)

U. Kreusler, *Digestionsofen zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.* (Ztschr. anal. Chem. **24**. 393—94. August.)

H. Hager, *Naphtol unter Beihilfe der Schwefelsäure, ein neues Reagens auf Salpetersäure, Salpetrigsäure und freies Chlor.* Obgleich wir im Diphenylamin und Phenol ein überaus scharfes Reagens auf die oben genannten Substanzen haben, und schwerlich ein noch schärferes aufgefunden werden dürfte, so kann Vf. aus praktischen Gründen die Mitteilung nicht unterlassen, dafs er in diesen Tagen wiederum ein anderes, wenn auch um ein Geringes weniger scharfes Reagens auf jene Stickstoffsäuren angetroffen habe. Dieses Reagens ist das Naphtol oder Monoxynaphtalin (ein Hydroxylderivat des Naphtalins) mit der Formel $C_{10}H_7OH$. Dieses Präparat kommt in kleinen leichten seidenglänzenden Krystallen, auch in 0,7 cm dicken cylindrischen bräunlichgrauen Stäben, auf der Bruchfläche mit seidenglänzendem, strahligem Gefüge, in den Handel.

Da dieses Naphtol auch als Reagens auf freies Chlor und Brom Verwendung finden kann und wird, so ist es notwendig, dafs man dasselbe auch in seinem chemischen Verhalten gegen die Stickstoffsäuren kennen lernt, um in den Fällen z. B. davon Gebrauch zu machen, in welchen das Diphenylamin sich als ein zu scharfes Reagens erweist.

Das Naphtol hält man in einprozentiger Lösung in starkem oder auch in absolutem Weingeist als Reagens zur Hand.

Um nun mit dieser Lösung die in der Überschrift dieses Artikels erwähnten Substanzen chemisch nachzuweisen und zu erkennen, giebt man in einem ca. 1,2 cm weiten

Reagiercylinder 3—4 ccm der zu prüfenden farblosen oder fast farblosen Flüssigkeit, welche auf die Stickstoffsäuren geprüft werden soll, dazu etwa 2 ccm der einprozentigen Naphtollösung, mischt und giebt nun etwa 1,5—2 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure mit der Vorsicht hinzu, daſs dieselbe an der inneren Cylinderwand niederfließend sich am Grunde der Flüssigkeitssäule ansammelt. Je nach der Menge der vorhandenen Stickstoffsäuren oder des Chlors färbt sich im Verlaufe einiger Sekunden oder sofort die Kontaktschicht der Säure gelb, braunrot, braunschwarz. Agitiert man nach Verlauf einer halben Minute sanft, so daſs nur die Kontaktschicht der Schwefelsäure, welche letztere gewöhnlich nicht mehr farblos ist, sondern gelb bis braunrot gefärbt erscheint, in sanfte Bewegung gerät, so nimmt die Farbe an Umfang zu, und nach völliger Mischung ist die Flüssigkeitssäule gelb bis dunkelkirschrot.

Handelt es sich darum, nur Spuren ($^1/_{5000}$) jener Stickstoffsäuren oder des Chlors zu erkennen, so setze man die Schwefelsäure zuerst in einem Umfange von 1 ccm hinzu und agitiere und mische nach Verlauf einer Minute, um dann wiederum etwa 1,5 ccm der Schwefelsäure sanft einfließen zu lassen und ein bis zwei Minuten abzuwarten. Nun pflegt die Kontaktschicht der Säure eine kräftigere dunklere Färbung anzunehmen. Nach Verlauf von vier bis fünf Minuten bewirke man alsdann durch rotierende Agitation völlige Mischung. Das Resultat ist dann bei sehr schwachen Spuren jener Stickstoffsäuren eine stark gelbe Flüssigkeit. Bei $^1/_{8000}$ Salpetersäuregehalt erhielt Vf. nach dreimaligem Schwefelsäurezusatz noch eine wie Weiſswein gelbe Flüssigkeit.

Wie schon bemerkt, ist die Reaktion mit Diphenylamin eine schärfere, doch kommen ja auch Fälle vor, in welchem eine etwas weniger scharfe Reaktion erwünscht ist. Sollte auch diese Naphtolreaktion keine Anwendung finden, so bietet sie doch insofern ein Interesse, als damit eine besondere Eigenschaft des Naphtols erkannt wird. Hier sei auch daran erinnert, daſs man seit einiger Zeit Naphtol als Reagens auf Chloroform angewendet hat.

Dieses Reaktionsverfahren hat nur Wert für den Nachweis der Nitrate, Salpetersäure und Salpetrigsäure, denn die Reaktion auf Chlor kann mittels der Naphtollösung schärfer ausgeführt werden und zwar auf direktem Wege ohne Beihilfe der Schwefelsäure, wie Vf. nächstens mitteilen wird. (Pharm. C.-H. **26**. 353—54.)

Al. Grandval und **H. Lajoux**, *Neues Verfahren zum Nachweise und Bestimmung geringer Mengen Salpetersäure in der Luft, im Wasser, im Boden etc.* Das Verfahren beruht auf der Umwandlung des Phenols in Pikrinsäure durch Salpetersäure, und auf der intensiven Färbung, welche das Ammoniumpikrat besitzt. Um ein Nitrat in Lösung zu bestimmen, verwandelt man dasselbe nach der unten zu beschreibenden Methode in Ammoniumpikrat und vergleicht am Kolorimeter von Duboscq die Färbung mit einer typischen Flüssigkeit. Man braucht hierzu eine Sulfophenollösung, welche man durch Mischen von 3 g reinem Phenol mit 37 g Schwefelsäuremonohydrat erhält. Außerdem ist eine titrierte Kaliumnitratlösung nötig, welche im Liter 0,936 g dieses Salzes enthält, eine Menge, welche 0,50 g Salpetersäure, NO_5, entspricht.

Hat man ein reines Nitrat in wässeriger Lösung zu bestimmen, so bringt man von dieser ein Volum V in eine Porzellanschale, dampft zur Trockne und setzt nach dem Erkalten einen Überschuſs des Sulfophenolreagens hinzu, wobei man mit einem Stabe gut umrührt, so daſs kein Teil des trocknen Rückstandes der Reaktion entzogen bleibt. Hierauf setzt man einige Kubikzentimeter destilliertes Wasser und dann einen Überschuſs von Ammoniak hinzu, wodurch man eine Lösung von Ammoniumpikrat erhält, die man mit destilliertem Wasser zu dem ursprünglichen Volum V verdünnt. Man verfährt nun in ganz gleicher Weise mit einem gleichen Volum der titrierten Kaliumnitratlösung, welche man schlieſslich auf dasselbe Volum bringt. Dann kann die kolorimetrische Vergleichung erfolgen.

Seien H und H' die Höhen der entsprechenden Flüssigkeitssäulen, und zwar erstere die der zu untersuchenden Lösung, letztere die der titrierten; seien ferner x das Gewicht der gesuchten Salpetersäure und p das derjenigen, welche im Volum V der titrierten Lösung enthalten ist, so hat man:

$$\frac{x}{p} = \frac{H'}{H}, \quad \text{also } x = p\,\frac{H'}{H} \tag{1}$$

Es ist zu bemerken, daſs der Unterschied im Titer der beiden Flüssigkeiten nicht zu groſs sein darf, da sonst die entsprechenden Färbungen so verschieden ausfallen könnten, daſs die Skala des Instrumentes für die eine nicht mehr ausreicht; um ein unnützes Probieren zu vermeiden, haben die Vff. Nitratlösungen von verschiedenem Titer dargestellt und dadurch eine Reihe verschieden stark gefärbter Flüssigkeiten erhalten, von denen man diejenige auswählt, welche der Färbung der zu untersuchenden am nächsten kommt.

Es ist selbstverständlich, daſs die Volume der zu vergleichenden Flüssigkeiten nicht notwendig gleich zu sein brauchen; unter Umständen kann es vorkommen, daſs die Farbe der durch die Analyse gelieferten Lösung zu schwach ist, um auf das ganze Volum V verdünnt werden zu können. In diesem Falle nimmt man ein kleineres Volum v, und die Menge der Salpetersäure berechnet sich dann durch die folgende Formel:

$$x = p \frac{H'}{H} \frac{V}{v} \qquad (2.)$$

Was die Empfindlichkeit der Methode betrifft, so haben die Vff. noch mit $^1/_{40}$ ccm der normalen Nitratlösung befriedigende Resultate erhalten. Diese Menge enthält 0,000 0125 g, und die Analyse ergab 0,000 0120 g.

Die Methode wurde zur Bestimmung der Salpetersäure in der Luft und im Regenwasser angewendet.

50 l Luft wurden durch eine Kugelröhre gesaugt, welche 10 ccm Wasser, dem eine kleine Menge reines Natriumcarbonat zugesetzt war, enthält. Man dampfte zur Trockne und titrierte den Rückstand direkt. Im allgemeinen enthält die Luft nur Spuren von Salpetersäure; unter Umständen mehr, namentlich nach einem Gewitter. Die Vff. führen folgende Versuche an:

14. Juni 1885 . . . Spuren von Salpetersäure.

15. Juni 1885 {Zwischen 3 und 4 Uhr nachmittags / Gewitter / Früh starker Regen} 0,000 288 g NO_5 in 1 cbm

15. Juni 1885 {Zwischen 6 und 7 Uhr nachmittags / Wetter wieder aufgeklärt} Spuren Salpetersäure

16. Juni 1885 {Zwischen 3 und 4 Uhr nachmittags / Kein Regen, aber drohende Gewitter} 0,000 299 NO_5 in 1 cbm.

Von den Versuchen mit Regenwasser bei Gewitter zitieren die Vff. zwei Versuche vom 17. Juni 1885.

1. Wasser während der ersten 20 Minuten des Regens gesammelt . . . 0,00194 NO_5 im Liter

2. Wasser in den folgenden 20 Minuten des Regens gesammelt . . . 0,000 948 NO_5 im Liter.

Auch mehrere Sorten Trinkwasser wurden auf Salpetersäure untersucht.

1. Quellwasser aus den Springbrunnen von Reims; Mittel aus 17 Versuchen, im März und Juni 1885 . . . . . 0,00914 g
Maximum . . . . . 0,01281 g
Minimum . . . . . 0,00464 g.

2. Wasser aus einem Brunnen, der zum Speisen einer Dampfmaschine diente und die Hähne angriff . . . . . 0,2015 g

3. Wasser aus einem Brunnen von Reims, welches zu häuslichen Zwecken diente 0,0105 g.

Bei der Bestimmung der Salpetersäure in den Wässern wendeten die Vff. immer nur 10 ccm an. Diese kleine Menge läſst sich sehr rasch verdampfen, so daſs man mehrere Versuche zu gleicher Zeit, und in einer Stunde fünf bis sechs Bestimmungen ausführen kann. (C. r. **101**. 62—65. [6.*] Juli.)

Kleine Mitteilungen.

Reaktionen zur Unterscheidung des aus Kartoffeln bereiteten rohen Spiritus, Kornspiritus etc., von H. Hager. Das Reagens hierzu ist eine Lösung von 1 Tl. kryst. Mercuronitrat in 9 Tln. destilliertem Wasser, durch eine Spur Salpetersäure und Absetzenlassen über metallischem Quecksilber klar gemacht.

Wenn man zu 3 ccm absolutem oder zu 90 proz. reinem Weingeiste drei Tropfen der Mer-

curonitratlösung setzt und agitiert, so entsteht eine milchige Mischung mit gelblichweifsem Farbentone, und nach mehrstündigem Stehen setzt sich ein ziemlich starker blafsgelber Bodensatz ab. Ähnlich ist das Verhalten, wenn ein Kornspiritus an Stelle des reinen Spiritus gesetzt wird, vorausgesetzt, dafs dieser frei von Essigäther oder ähnlichen Äthern ist.

Nach sechs- bis neunstündigem Stehen zeigen die vorstehenden Mischungen einen starken blafsgelben Bodensatz, und die darüber stehende Flüssigkeit ist klar und wie Spiritus hell.

Werden etwa 3 ccm Brennspiritus, starker Spiritus aus Kartoffeln bereitet, also amylalkoholhaltig, mit drei Tropfen jener Mercuronitratlösung versetzt und agitiert, so resultiert eine bläulichweifse, bedeutend schwächer milchigtrübe Mischung, welche nach neun- bis zwölfstündigem Stehen einen sehr geringen, etwa $^1/_3$ so starken Bodensatz wie in dem reinen Weingeiste bildet und dieser Bodensatz ist rein weifs. Die darüber stehende Flüssigkeit ist nicht völlig klar und wasserhell, sondern wahrt eine bläulichweifse Opaleszenz viele Stunden hindurch. Ähnlich verhält sich ein Spiritus, welcher Spuren Essigäther enthält, in welchem Spiritus der Fuselgeruch künstlich verdeckt ist. (Pharm. Centralh. **26**. 304.)

Zur Kenntnis des Kryolithglases, von C. Weinreb. Das in neuerer Zeit zu hervorragender Bedeutung gekommene Milchglas wurde früher mittels Zinnoxyd bereitet, dann mit Hülfe von Knochenasche (Beinglas) und später unter Anwendung von Guano dargestellt. Durch die in der Mitte der sechziger Jahre erfolgte Entdeckung des Kryolithglases wurde das Beinglas fast völlig verdrängt. Bei der Reinheit und Billigkeit des Kryoliths war keine Veranlassung, denselben durch ein anderes Material zu ersetzen. Diese Sachlage hat sich nun geändert, seit die Ausbeutung der Kryolithlager in Grönland von der dänischen Regierung der Oeresund Company pachtweise übertragen worden ist, so dafs dieselbe das Kryolithmonopol in Händen hat. Damit ist der Preis des Kryoliths um das Doppelte gestiegen, und die Auffindung eines Ersatzmittels wünschenswert geworden.

Über die Substanz nun, welche dem Kryolithglase die milchige Trübung erteilt, sind verschiedene Ansichten aufgestellt. Während Williams (Pol. J. **192**. 412) das Fluor (Kieselfluornatrium), als den wirksamen Bestandteil ansieht, betrachtet Benrath (Pol. J. 1869. 192. 240) den hohen Thonerdegehalt als die causa efficiens, da seine Analysen keinen Fluorgehalt des Kryolithglases ergaben.

Der Vf. hat zunächst durch näher beschriebene Analysen einen Fluorgehalt des Kryolithglases festgestellt, dann durch synthetische Versuche konstatiert, dafs weder Thonerde allein, noch Fluor allein die Bildung des Milchglases bewirken, sondern dafs Fluor und Aluminium zugegen sein müssen.

Wahrscheinlich bildet sich Aluminiumfluorid, welches sich in dem geschmolzenen Glase löst und beim Erkalten des Glases gleich dem phosphorsauren Kalke sich im Zustande feinster Verteilung ausscheidet und das Glas milchig trübt.

Zum Ersatze des Kryoliths in der Milchglasfabrikation müfste daher eine Thonerde und ein fluorhaltiges Material angewandt werden. Was letzteres anbetrifft, so könnte wohl nur an Flufsspat gedacht werden, und dieser müfste aus mancherlei Gründen (s. d. Orig.) zunächst in Fluornatrium umgewandelt werden, was fabrikmäfsig nach Versuchen des Vf's. am leichtesten durch Schmelzen unter Zusatz von Sand mit Soda oder event. Potasche oder Sulfat und Kohle in Drehöfen geschehen könnte. Die Schmelze, welche aus Alkalifluorid, Alkalisilikat und überschüssigem Alkalicarbonat besteht, wird dann ausgelaugt und zur Trockne verdampft. Auf 78 Tle. Calciumfluorid sind etwa 106 Tle. Natriumcarbonat nötig, gemäfs der Gleichung $CaF_2 + Na_2CO_3 = 2\,NaF + CaCO_3$. In der Praxis wird jedoch ein Überschufs an Natriumkaliumcarbonat nötig sein, zumal der Kieselsäurezusatz einen Teil des Alkalicarbonates aufbraucht. (Pol. J. **256**. 361—67; Chem. Ind. **8**. 177.)

Über die Verarbeitung von Redondaphosphaten, von W. J. Williams. Alle mit dem Namen Redondaphosphat belegten phosphorsäurehaltigen Mineralien bestehen hauptsächlich aus Aluminium- und Eisenphosphat. Man kann zwei Wege einschlagen, um aus denselben die Phosphorsäure zu gewinnen: die Behandlung mit Säure oder mit Alkalien.

Von den Säuren sind schon wegen des Preises nur Salzsäure oder Schwefelsäure anwendbar. Salzsäure löst Redondaphosphate; durch Alkalien fällt aber aus der Lösung wieder das ursprüngliche Phosphat nieder, so dafs Trennung unmöglich ist. Schwefelsäure wurde schon von Spencer zur Verarbeitung von Redondaphosphaten angewendet. Aus der Lösung krystallisierte er nach Zusatz von schwefelsaurem Kaliumalaun aus und erhielt so eine schwefelsäurehaltige Lösung von Phosphorsäure. Da aber auch dieser Prozefs, wie alle anderen, bei denen Säure verwendet wird, keine zufriedenstellende Erfolge giebt, hat es der Vf. unternommen, die Einwirkung der Alkalien zur Verarbeitung von Redondaphosphaten im grofsen Mafsstabe anzuwenden.

Die Redondaphosphate sind gewöhnlich sehr porös und enthalten gegen 20—28 p. c. Feuchtigkeit. Da sie in diesem Zustande schwierig zu mahlen sind, findet vorher ein Rösten bei schwacher Rotglut statt, worauf die Phosphate sehr leicht in Stücke zerfallen. Diese werden in

einer Mühle mit Sulfat und Koks gemischt, die Mischung wird zwei Stunden im Flammenofen erhitzt. Die Temperatur am Ende der Behandlung muſs sehr hoch sein, um allen Schwefel zu oxydieren und als Schwefligsäure auszutreiben. Die Schmelze giebt beim Auslaugen eine Lösung von Trinatriumphosphat (Na_3PO_4), und Natriumaluminat. Kieselsäure und Eisenoxyd bleiben ungelöst im Rückstande:

$$AlPO_4 + 2FePO_4 + SiO_2 + 6Na_2SO_4 + 6C = Na_3AlO_3 + 3Na_3PO_4 + 6SO_2 + 6CO + SiO_2 + Fe_2O_3.$$

Zur Trennung von Phosphorsäure und Thonerde wollte Vf. das vom Ofen entweichende Schwefligsäuregas auf die Lauge einwirken lassen, welche auf diese Weise gefällte Thonerde aber immer bedeutende Mengen von Aluminiumphosphat enthielt. Das Natriumphosphat muſste daher von dem Natriumaluminate getrennt werden. Durch zweimalige Krystallisation war es möglich, eine Aluminatlösung zu erhalten, welche nur 1,2—1,5 p. c. der ursprünglich vorhandenen Phosphorsäure aufwies. Diese wurde in einem gewöhnlichen Waschturme mit der vom Ofen entweichenden Schwefligsäure behandelt und aus dem erhaltenen Breie die Thonerde durch eine Filterpresse getrennt, gewaschen und nachher getrocknet. Es erwies sich als vollkommen unmöglich, aus der Thonerde alle Alkalisalze durch Waschen zu entfernen. Das schwefligsaures Natrium enthaltende Filtrat wurde eingedampft und im Ofen an Stelle von Sulfat verwendet.

Da nur ein geringer Markt für Natriumphosphat vorhanden ist, so muſs dasselbe in Calciumphosphat umgewandelt werden. Versuche, das Natriumphosphat mit Kalk zu zersetzen, gaben im Laboratorium gute Erfolge; im groſsen aber zeigte sich der Prozeſs als unmöglich, da das Calciumphosphat immer bedeutende Mengen von Kalk (bis 26 p. c.) enthielt. Auch bei Anwendung von Calciumcarbonat oder von Gips lieſs sich nie ein annähernd reines Produkt erzielen.

Durch Behandlung der Natriumphosphatlösung mit einer aus schwach oxydiertem Sodarückstande dargestellten Sulfhydratlauge wurde neben dem Calciumphosphate freier Schwefel abgeschieden. Als jedoch an dessen Stelle mit Lauge von stark geblasenem Sodarückstande, welche fast nur Calciumthiosulfat enthält, gefällt wurde, war es leicht möglich, Tricalciumphosphat von 95 p. c. $Ca_3(PO_4)_2$ zu erhalten.

Um das *Dicalciumphosphat* darzustellen, wurde das Trinatriumphosphat durch Behandlung mit Schwefligsäure zuerst in Dinatriumphosphat umgewandelt. Als man die gemischte Lösung von Phosphat und Natriumsulfit mit Calciumthiosulfat behandelte, erhielt man nicht, wie erwartet, reines Dicalciumphosphat, sondern eine Mischung desselben mit Calciumsulfit. Die bemerkenswerte Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$Na_2SO_3 + Na_2HPO_4 + 2CaS_2O_3 = CaSO_3 + CaHPO_4 + 2Na_2S_2O_3.$$

Es blieb daher nichts anderes übrig, als das Natriumsulfit vor dem Fällen durch Behandlung mit Luft zu Sulfat zu oxydieren.

Da der oben beschriebene Prozeſs ziemlich kostspielig ist und namentlich auch durch die Darstellung der Calciumthiosulfatlauge verteuert wird, so hat Vf. viele Versuche angestellt, die Redondaphosphate durch Kochsalz unmittelbar zu zersetzen. Er fand, daſs bei Erhitzen einer Mischung des Phosphates mit Kochsalz bei Gegenwart von freiem Wasserstoff bedeutende Zersetzung stattfindet. Das Wasserstoffgas wurde im groſsen durch Zersetzung von Wasserdampf mit glühenden Kohlen dargestellt. Eine Mischung von Phosphat, Koks und Salz wurde im feuchten Zustande zu Kuchen geformt, getrocknet und in einem cylindrischen Ofen unter Durchleiten von Wasserdampf zu starker Rotglut erhitzt.

Auf diese Weise können 90 p. c. der Phosphorsäure im Phosphate als Natriumtriphosphat erhalten werden; letzteres wird bei Anwendung dieses Verfahrens einfach durch Zusatz von Chlorcalcium in Calciumphosphat verwandelt. Bei Darstellung von Dicalciumphosphat wird vor dem Fällen die nötige Menge Salzsäure zugefügt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **4**. 148; Pol. Journ. **256**. 278—279.)

Ein merkwürdiges Goldvorkommen findet sich am Mount Morgan, 22 engl. Meilen von Rockhampton (Fitzroy-Fluſs, Queensland in Australien), welcher einen isolierten Kegel bildet. Die alten Schiefer und Quarzite dieses Gebietes sind von Rhyolithgängen durchsetzt, durch welche heiſse Wässer aufsteigen, welche den Morgankegel infolge der Geysirabsätze aufbauten. Er besteht aus Kieselsinter, Eisenstein, der sich ballenförmig in den weicheren Partien des ersteren, und massiger insbesondere in dem axialen Teile, einen Kegel im Morganberge bildend, vorfindet; die reineren Kieselsinterabsätze wechseln in radial gestellten Lagen mit eisenschüssigen gleich den Blättern eines Fächers, und schlieſsen Eisenerze ein. Gold erscheint in allen diesen Lagen, nur nicht in den kieselig- und erdigen. Der Halt ist ein auſserordentlich groſser und schwankt gewöhnlich zwischen 0,25 bis 10 Ounces per Ton (einzelne Stufen gaben auch 85 Ounces.) In wenigen Monaten kamen von dem jungen Bergbaue 10 000 Ounces Gold zur Einlösung nach Sydney. Merkwürdigerweise enthält dieses Freigold gar kein Silber, sondern nur 0,3 p. c. Cu und Fe,

ist somit fast ganz rein. (Jack's Report in Queensland geol. survey; Engin. and Min. Journ. 1885. Nr. 11; Österr. Ztschr. **33**. 366.)

Die Bedeutung des Hopfens für die Haltbarkeit des Bieres. Diese ist durch einen Stoff bedingt, der die Entwicklung und Gärthätigkeit der Spaltpilze hemmt, und durch den Gehalt an Gerbstoff aus der Würze die Eiweifsverbindungen zum gröfsten Teil gefällt werden.

Hefe wird durch den Hopfen nicht beeinflufst; im Gegenteile wirkt der Hopfen auf die Biergärung sehr nützlich, indem derselbe die Entwicklung schädlicher Spaltpilze hindert und aufserdem Nährstoffe enthält, welche die Hefe aufnehmen kann. Dagegen besitzt der Hopfen eine überaus nachteilige Wirkung für gewisse in den Gärungsgewerben häufig auftretende Arten von Spaltpilzen, welche bekanntlich zu Nebengärungen Veranlassung geben und im Brauereibetriebe sehr schädlich wirken können. Die Bakterien feindliche Wirkung des Hopfens, in Verbindung mit dessen völliger Unschädlichkeit für die Hefe, ist jedenfalls die für die Brauerei wichtigste Eigenschaft des Hopfens. Wenn man die Temperatur beim Maischen möglichst lange auf 62° hält und Bedacht nimmt, auch die Gärungstemperatur möglichst hoch zu wählen (bei 50° oder nur wenige Grad tiefer), bekommt man fast immer eine reine Milchsäuregärung. Es findet eine sehr reichliche Entwicklung von Milchsäurebakterien statt, und die entstandene Säure ist fast frei von flüchtigen Säuren.

Der zu den Versuchen verwendete Hopfen wurde mit kaltem Wasser angestellt, zum Sieden erhitzt, fünf Minuten bei Siedetemperatur erhalten, nach dem Erkalten durch Auspressen von der Flüssigkeit getrennt und diese zum Versuche verwendet. Die Malzmaische wurde ebenfalls durch Auspressen von den Trebern getrennt und die trübe Flüssigkeit unfiltriert, um die Milchsäurebakterien nicht zu entfernen, mit oder ohne Zusatz von Hopfenauszug bei einer Temperatur von 50° oder doch nicht weit unter dieser Temperatur zur Milchsäuregärung angestellt.

Auf 1 l Maische entsprechen 2 g Hopfen ungefähr der Menge, welche in einem Lagerbiere vorhanden ist; aber es giebt auch Biere, welche mehr Hopfen enthalten; namentlich die englischen Biere zeichnen sich durch grofsen Hopfengehalt aus. Bei dieser Versuchsreihe ergab sich, dafs die antiseptische Wirkung des Hopfens annähernd ebenso grofs ist, wenn man zu 1 l Würze den Auszug von 2 g oder von 30 g Hopfen hinzusetzte. Wenn kein Hopfen der Maische hinzugefügt wurde, trat eine normale, sehr starke Milchsäuregärung ein, während bei einem Zusatze schon von 2 g Hopfen die Milchsäuregärung fast ganz gehemmt war. Wenn man noch geringere Mengen nahm und bis 0,5 g Hopfen herunterging, dann war allerdings die antiseptische Wirkung nicht mehr so vollkommen; es wurde eine etwas stärkere Säuremenge nachher gefunden, aber immer noch eine weit geringere, als wenn der Hopfen ganz fehlt. Demnach mufs der Hopfen in der That einen Bestandteil enthalten, welcher in hohem Grade bakterienfeindlich wirkt. Es zeigte sich ferner, dafs es für die antiseptische Wirkung des Hopfens gleichgültig ist, ob derselbe kürsere oder längere Zeit mit der Flüssigkeit gekocht wird.

Diese auffällig erscheinenden Ergebnisse sind durch die Thatsache erklärbar, dafs der antiseptisch wirkende Stoff im Hopfen in beträchtlicher Menge enthalten, aber nur in äufserst geringer Menge in Wasser löslich ist. 1 g Hopfen auf 100 ccm Wasser genügt schon, um eine gesättigte Lösung dieses Stoffes herzustellen, und durch Vermehrung der Hopfenmenge läfst sich der Gehalt des antiseptisch wirkenden Stoffes in der Flüssigkeit nicht wesentlich erhöhen. Ebenso ergiebt sich, dafs schon ein verhältnismäfsig kurzes Kochen hinreicht, um eine gesättigte Lösung des antiseptischen Stoffes herzustellen, und dafs ein längeres Kochen in dieser Hinsicht nutzlos ist. Es wurde ferner Hopfen in der angegebenen Weise mit Wasser ausgezogen, dieser dann zum zweiten und dritten Mal ausgezogen; aber in allen drei Fällen ergab sich fast genau dieselbe antiseptische Wirkung, so dafs der einmal benutzte Hopfen in dieser einen Beziehung für die Brauerei immer noch verwertbar sein würde. Die antiseptische Wirkung des mit Wasser ausgezogenen Hopfens war genau dieselbe wie die Wirkung des mit Würze bereiteten Hopfenauszuges.

Die verschiedenen Hopfen besitzen nicht ein gleiches antiseptisches Vermögen, und waren es durchaus nicht die feinen Hopfensorten, welche in dieser Hinsicht den Vorzug verdienen. Der wilde Hopfen zeigte sich in dieser Beziehung nicht schlechter als der feinste Spalter oder Saazer Hopfen. Ungeschwefelter und geschwefelter Hopfen zeigten keinen besonderen Unterschied. Dagegen zeigt der Hopfen um so weniger antiseptische Wirkung, je älter derselbe wird. Hopfenextrakte mögen in anderer Beziehung von grofsem Nutzen sein, indem dieselben vielleicht dem Biere die richtige Bitterkeit mitteilen; aber in Beziehung auf die antiseptische Wirkung stehen sie zurück. Es ist dies wohl dadurch zu erklären, dafs bei der Darstellung der Extrakte, namentlich dem Einkochen etc., die wirksamen Stoffe eine chemische Veränderung erleiden.

Das ätherische Öl des Hopfens hat auch nicht eine Spur von antiseptischer Wirkung. Wenn man der angewendeten Versuchsflüssigkeit einen Zusatz ätherischen Hopfenöles gab, welcher weit stärker ist, als er jemals im Biere sein kann, so wurde die Milchsäuregärung nicht im allergeringsten gehemmt. In dieser Hinsicht ist also das ätherische Öl unwirksam, und es hat bei der Bierbereitung keinen anderen Zweck, als dem Biere ein Aroma zu erteilen, und auch in dieser Beziehung hat das ätherische Öl eine meist nur geringe Bedeutung, denn bei dem üblichen

Verfahren wird die Würze mit dem Hopfen so lange gekocht, dafs das ätherische Öl sich fast vollständig verflüchtigt.

HAYDUCK ist es auch bei noch so häufig wiederholten Versuchen nicht gelungen, den Bitterstoff vom Harze zu trennen; er ist daher zu der festen Überzeugung gelangt, dafs das Harz selbst der bittere Stoff im Hopfen ist. Er hat den Hopfen mit Äther behandelt, das nach Entfernung des Äthers bleibende Harz mit 90prozentigem Alkohol ausgezogen und dann durch Fällung mit Wasser zwei harzige Produkte voneinander trennen können. Während der ganze Harzrückstand eine weifse Masse darstellt, kann man durch Auflösung in Alkohol und teilweises Fällen mit Wasser zwei Stoffe voneinander trennen, nämlich ein weiches, fast flüssiges und ein festes Harz. Der Gerbstoff wird aus dem mit Äther erschöpften Hopfen dargestellt, indem man den Hopfen mit verdünntem Alkohol auszieht und mit einer Bleilösung fällt. Hierdurch wird der Gerbstoff vollständig niedergeschlagen und kann derselbe aus diesem Niederschlage leicht rein dargestellt werden. Die Versuche ergaben, dafs eine gesättigte wässerige Lösung dieser Substanzen ebenso wirkt wie ein Hopfenauszug. Daher ist gar kein Zweifel, dafs dem Hopfenharze die antiseptische Wirkung des Hopfens zuzuschreiben ist. Ob es das feste Harz allein ist, oder ob auch das weiche Harz dieselbe Eigenschaft besitzt, ist schwer zu entscheiden, weil eine vollständige Trennung der Harze sehr schwierig ist. Es ist zwar verhältnismäfsig leicht, das feste Harz in reinem Zustande zu gewinnen; aber es ist sehr schwer, das weiche Harz von allen Spuren des festen zu befreien. Wenn man das weiche Harz auskocht, so ist immer noch denkbar, dafs gewisse Mengen darin enthaltenen festen Harzes in Lösung gehen, und dafs dieses die eigentliche antiseptische Wirkung ausübt. Jedenfalls wurde aber gefunden, dafs, wenn beide Harze mit heifsem Wasser behandelt werden, sich eine überaus geringe Menge auflöst; aber diese Menge ist hinreichend, um der Flüssigkeit einen äufserst bitteren Geschmack zu geben und die Milchsäuregärung in derselben Weise zu hemmen wie ein Hopfenauszug. Der Gerbstoff hat selbst in erheblich gröfseren Mengen, als derselbe im Biere vorkommen kann, keine Spur von antiseptischer Wirkung. Seine Bedeutung liegt nur darin, dafs der Gerbstoff aus der Würze einen gewissen Anteil von Eiweifsstoffen niederschlägt, welche im weiteren Verlaufe des Betriebes leicht zu einem Verderben des Bieres Veranlassung geben können.

Endlich enthält der Hopfen noch einen in Wasser leicht löslichen, nicht bitter schmeckenden Extraktstoff, welcher notwendig in der Würze und im Biere enthalten sein mufs. Derselbe vermag die Milchsäuregärung in keiner Weise zu hemmen. Von den mit Äther erschöpften und nicht mehr bitter schmeckenden Hopfen kann man eine noch so grofse Menge haben, ohne dafs auch nur die allergeringste antiseptische Wirkung von dem mit Äther ausgezogenen und entbitterten Hopfen ausgeübt wird. Es ist also wohl kein Zweifel vorhanden, dafs nur das bittere Harz, welches in Äther und Alkohol in grofser Menge, in Wasser in sehr geringer Menge löslich ist, die Bakterien widrige Wirkung hervorbringt. In einer Flüssigkeit, in welcher eine starke Buttersäuregärung vorhanden war, konnte eine Hefegärung nach Zusatz einer ganz geringen Menge Hefe sich nicht entwickeln. Aber bei einem Vergleichsversuche, in welchem dieselbe Buttersäuregärung stattfand, während die Flüssigkeit genau die gleiche Hefemenge enthielt, fand gerade das Umgekehrte statt, als ein geringer Hopfenzusatz gemacht wurde. Die Buttersäuregärung wurde zum Stillstande gebracht, und die alkoholische Hefegärung kam zur vollständigsten Entwicklung. Hierdurch ist also bewiesen, dafs der Hopfen dem Buttersäurefermente gegenüber gerade dieselbe Wirksamkeit ausübt wie gegenüber dem Milchsäurefermente. Bei Zusatz von etwas Hopfenabkochung wurde auch die Fäulnisgärung zum Stillstande gebracht, und die Hefe konnte sich entwickeln.

Bei Versuchen mit Essigbakterien war die Essiggärung um so stärker, je mehr Hopfenauszug die Flüssigkeit enthielt. Schon mit bloßem Auge konnte man dies sehen; denn bekanntlich bilden die Essigbakterien eine Decke auf der Flüssigkeit, und diese Decke war um so stärker, je gröfser der Hopfenzusatz war. Möglich ist es, dafs die Essigbakterien in ähnlicher Weise wie die Hefezellen Nutzen von den Bestandteilen des Hopfens ziehen, dafs sie gewisse Stoffe desselben zu ihrer Ernährung verwenden können, und dafs infolge dessen die Essiggärung eine um so kräftigere ist, je mehr Hopfen die Flüssigkeit enthält. Aber mag dies der Fall sein oder nicht; jedenfalls scheint durch diesen Versuch erwiesen, dafs der Hopfen die Essiggärung nicht zu hemmen vermag, und dafs im allgemeinen der Hopfen nicht für alle in der Brauerei vorkommenden Bakterien ein Gift ist. Es ist daher von grofser Wichtigkeit, die einzelnen Bakterien genau auf dieses Verhalten zu studieren, damit der Brauer weifs, was er vom Hopfen in dieser Hinsicht zu erwarten hat. (Vortrag gehalten in der dritten Generalversammlung des Vereins „Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin etc.“; Wochenschr. f. Brauerei 1885. 265; Pol. Journ. **256.** 456—459.)

Mittel gegen Schimmelbildung, von J. P. A. VOLLMAR. Zur Verhütung von Schimmel- und Kahmbildungen auf gärungsfähigen oder vergohrenen Flüssigkeiten behandelt man geschabtes Wachs oder Korkmehl mit schwefliger Säure in Gasform und rührt dasselbe oder saure schwefligsaure Salze oder Salicylsäure, trocken oder in Spiritus gelöst, in erweichtes Wachs ein, prefst aus dem gemischten Wachse Platten, zerschneidet sie zu Würfeln und giebt den

letzteren durch Rollen eine mehr oder weniger kuglige Form. Diese antiseptischen Pillen schieben sich nicht unter einander und bleiben nicht an den Faſswänden hängen, wenn sie auf die Oberfläche der zu konservierenden Flüssigkeit gestreut werden, um eine schützende Decke zu bilden, welcher Übelstand dem bekannten ähnlichen NESSLER'schen Präparate anhaftete. (D. P. Pol. J. **255**. 491.)

Säuredichte Auskleidung für Holzkästen zur Benutzung für die Aufnahme von Lösungen für Galvanoplastik. Für Kästen, welche bestimmt sind, Silberlösung aufzunehmen, empfiehlt sich folgende emaillartige Auskleidung. Eine Mischung von sogenanntem Schlackenmehl (aus basischer Schlacke der Hochöfen) 150 Tle., feinem Steinkohlenstaub 35 Tle., feuerfestem Thon 250 Tle. und Flugasche 300 Tle. Diese Stoffe, welche alle billig und leicht zu beschaffen sind, werden in feinster Mehlform gut durcheinander gemischt, dann mit 600 Tln. Wasser, welchem zuvor 10—15 Gewichtstle. rohe Schwefelsäure zugesetzt wurden, zu einem Teige geschlagen. Dieser Teig muſs schnell, solange derselbe noch plastisch ist, benutzt werden, das Innere des Kastens mit dieser Masse zu bekleiden, und werden mittels eines passenden Spatels oder Pistills aus Glas, Porzellan oder Holz die Wandungen, sowie der Boden des Kastens geebnet. Diese Ausfütterung haftet sehr fest, wird nach dem Trocknen porzellanartig und wird nicht rissig. Wesentlich ist es, den Stoff gut zuzubereiten und aufzutragen; die Masse wird um so besser, je basischer die Schlacke war, weshalb man solche Schlacke wähle, welche gleich beim Erkalten zu Mehl zerfällt. Diese Masse kann auch mehrschichtig aufgetragen werden, in welchem Falle man aber bloſs die letzte Schicht zu ebnen braucht, jedoch jeden vorhergehenden Aufwurf vorerst trocken werden läſst. Zum Auskitten der Fugen des Kastens, sowie anstatt der vorstehend angegebenen Masse, bedient man sich auch einer Mischung aus Portland-Cement mit einer warmen konzentrierten Lösung von Kölner Leim in dicker Breiform. Dieser Kitt muſs aber gleich verwendet und die Auskleidung des Kastens gleichmäſsig durchgeführt werden. Ein Zusatz von 1 Tl. Glycerin auf 4 Tle. Leim macht diese Mischung plastischer und nicht so schnell trocknend. Als zweiten Überzug, resp. als Auskleidung des Kastens verwende man eine Auflösung aus 1 Tl. zerkleinertem Kautschuk in 2 Tln. Terpentinöl, welcher Lösung man noch 4 Tle. pulverisierten Schwerspat zumischt. Die Sohle und die Seitenwände des Kastens werden mit dieser Kautschukmasse gleichmäſsig bestrichen. Dieser Überzug wird von Reagenzien nicht angegriffen und vorteilhaft zur Ausfütterung der Kasten, welche Silberlösungen enthalten sollen, benutzt. Anstatt des Kautschuks kann ebenso gut Guttapercha und anstatt des Terpentinöls Leinöl, ebenso anstatt Schwerspat weiſser Bolus (3 Tle.) oder feinst geschlemmter Graphit angewendet werden. Dieser Überzug wird von Salzsäure gar nicht, von Salpetersäure nur wenig angegriffen und gewährt den Vorteil, daſs eine reine Kautschuk- oder Guttaperchalösung, als letzter Firnis auf diesen Überzug aufgetragen, dauernd haftet. (Techniker; Ind.-Bl. **22**. 134.)

Konservierung und Einbalsamierung von Leichen, von A. SAUTER. Durch die Vereinfachung und Billigkeit des Verfahrens hat die Leichenkonservierung — Einbalsamierung ist kaum mehr die zutreffende Benennung — eine immer gröſsere Zukunft, weil einerseits bei dem gröſser werdenden Verkehre der Tod öfter wie früher den Menschen in der Ferne erreicht und sein Heimtransport gewünscht wird, und andererseits gar vielen der Gedanke an die Konservierung des Körpers ein besonders befriedigender ist. Freilich als man mit teuern Harzen und Parfümerien den ganzen Körper belegen und ausstopfen muſste, da konnten nur reiche Leute diese Prozedur anbefehlen, aber bei den heutigen Methoden ist die Ausgabe eine geringe.

Auf alle Fälle wird es je länger je öfter vorkommen, daſs der Arzt oder der Apotheker, oder auch beide zusammen, aufgefordert werden, die Konservierung vorzunehmen und damit sie den Praktiker nicht unvorbereitet treffe oder wenigstens nicht in Verlegenheit setze, wollen wir einiges hierüber mitteilen.

Wenn es sich nur um Zurückhaltung der Fäulnis für einige Zeit handelt, würde sich für diesen Zweck das Ausfüllen des Sarges mit Sublimatholzwolle ganz besonders empfehlen. Die gewöhnliche Holzwolle ist in allen Verbandstoffabriken zu beziehen und wird diese vorher mit einer Lösung von 1 Tl. Sublimat in 100 Tln. 5—10 p. c. Alkohol haltigem Wasser getränkt und getrocknet. Wo nicht gerade Holzwolle zur Hand ist, kann gewöhnliches mit Sublimatlösung getränktes und getrocknetes Sägemehl zum Gebrauche kommen. Auch würde es vorteilhaft sein, die Leichen mit der Sublimatlösung zu waschen, die aber zu diesem Zwecke mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt werden kann.

Die eigentliche Konservierung oder Einbalsamierung besteht in der Injektion der Konservierflüssigkeit in die Carotis, wozu ein gelinder Druck, sei es mittels des ESMARCH'schen Krugs oder aber mit einer gröſseren gewöhnlichen Spritze, genügt. Die zu injizierende Flüssigkeit soll 3—4 l betragen und 1 Garbolsäure, 10 Glycerin, 50 Alkohol und 40 Wasser enthalten. Diese Flüssigkeit konserviert die Leichen während mehrerer Tage und fixiert die Epidermis, soll aber die Operation einen Monate lang dauernden Erfolg haben, so muſs der ersteren Injektion eine weitere folgen, bestehend aus 1 Tl. Zinkchlorür und 3 Tln. Wasser mit Fuchsin leicht rot ge-

färbt, oder auch aus einer gesättigten mit Cochenille gefärbten Lösung von neutralem Thonerdesulfat.

Nach der Einspritzung, zu der 5—8 l Flüssigkeit gebraucht werden, wird die Carotis und Jugularis zugebunden. Die Außenseite des Körpers kann mit Vaselin eingerieben oder auch mit Sandarakfirnis, dem man 1 p. c. Carbolsäure beigemischt hat, angestrichen werden. Die Höhlungen des Körpers werden mit Sublimatholzwolle oder mit Watte ausgefüllt, die mit 5 p. c. Carbolsäure haltigem Glycerin getränkt wurde. (Der Fortschritt; Pharm. C.-H. **26**. 203—204.)

Über Caseïnfarben, von E. JOH. SCHALLER. Im nachfolgenden teilt Vf. seine Erfahrungen über die neuerdings viel genannten Caseïnfarben und die Vorteile, welche das Caseïn als Malmittel anderen Malmitteln, wie Wachs, Öl etc. gegenüber für bestimmte Zwecke besitzt, mit. Mit den zuerst von RICH. JACOBSEN, Berlin N., hergestellten Caseïnfarben, welche Vf. seit dem Jahre 1879 verwendet hat, lassen sich annähernd gleiche Wirkungen in der äußeren Erscheinung der Malerei erzielen, wie mit der Freskomalerei, d. h. die mit Caseïnfarben gemalten Wandflächen wirken stumpf und glanzlos, im Gegensatze zu Ölfarben.

Bei der Dekoration von Räumen (innen und außen), wo die Farben gleichmäßig und glanzlos erscheinen sollen, hat man bis jetzt nur Wachsfarbe, Leimfarbe oder Tempera in Anwendung bringen können. Wachsfarbe hat den Nachteil, widerstandslos gegen Feuchtigkeit zu sein, mit der Zeit auszubleichen und sich unter allen Umständen nach Jahren vom Putz loszublättern. Leimfarbe ist am unhaltbarsten, da sie gegen Feuchtigkeit so empfindlich ist, daß sie durch Regen bald zerstört und selbst unter günstigsten klimatischen Verhältnissen rasch so mürbe wird, daß sie sich schon bei schwacher Berührung abwischen läßt. Dasselbe kann man auch von den Temperafarben behaupten.

Es galt daher, ein Malmittel zu finden, welches eine Maltechnik gestattet, die in malerischer Wirkung dem Fresko nahekam, und wie dieses letztere Haltbarkeit der Farben verbürgte.

Um Fresko zu malen, ist es Hauptbedingung, jede an einem Tage zu malende Fläche durch frisch aufgetragenen Putz neu herzustellen, da der Putz in feuchtem Zustande bemalt werden muß. Jede künstlerisch notwendig gewordene Veränderung des bereits Gemalten ist nur möglich, wenn der Putz wieder abgeschlagen und frisch aufgetragen wird, ein Verfahren, welches viel Zeit erfordert, umständlich ist und nur in Sommermonaten ausgeführt werden kann. Es ist außerdem in unserem nordischen Klima der Wechsel der Temperatur ein so schroffer, daß selbst diese Technik nicht unbedingte Haltbarkeit gewährleistet.

Die Caseïnmalerei hat alle umständlichen Präparationen der Freskomalerei nicht nötig. Der einfache Zimmerputz von $^2/_3$ Tln. gut geschlemmtem Sande und $^1/_3$ Tl. gelöschtem Kalke, wie er für jeden Hausbau verwendet wird, ist für die Caseïnmalerei der günstigste Untergrund.

Das Caseïn der Farben verbindet sich chemisch mit dem Ätzkalke zu der bekannten festen und widerstandsfähigen Masse, die heute so vielfach als Käsekitt Verwendung findet und als Malgrund schon in alten Zeiten gedient zu haben scheint.

Die Caseïnfarben werden auf die Wandfläche teils lasierend, teils pastiert, wie es der malerische Effekt erfordert, aufgetragen und sind, einmal trocken, in ihrer steinfesten Verbindung mit dem Putz widerstandsfähig gegen Feuchtigkeit, Regen und mechanische Angriffe. Eine in Caseïnfarben gemalte Fläche kann nach kürzester Zeit aufs äußerste mißhandelt werden, und wird weder durch Abreiben, noch durch Abwaschen, selbst mit Lappen oder Bürste, nicht beschädigt. Ausgeschlossen allein bleibt der Mauersalpeter schlechter Backsteine, welchem überhaupt kein Malmittel widersteht. Nach langjährigen Erfahrungen hat sich auf solchen salpeterhaltigen Steinen der Caseïnfarbenanstrich indessen auch unwesentlich anderen Anstrichen gegenüber verändert.

Dies die praktischen Vorteile der Caseïnfarbentechnik; nun die künstlerischen.

Die Caseïnfarben können nach Art jeder Maltechnik behandelt werden, d. h. wie Aquarell, Gouache, Tempera, Ölfarbe, also lasierend und deckend.

Vorteilhaft für die Farbenwirkung im Vortrage derselben ist, die Schatten und Tiefen des Bildes aquarellfarbig zu behandeln, indem man die tiefen saftigen Farben mit gewöhnlichem Wasser verdünnt aufträgt, die Lichter und Modellierung pastos. Dadurch erzielt man eine saftige satte Tiefe im Kolorit, welche durch Fresko, Leim oder Tempera nie zu erzielen ist. Die in Tuben gefüllten angeriebenen Farben halten sich ebenso lange wie Ölfarben, und sind für ornamentale wie figürliche Darstellung die bequemsten und geeignetsten Präparate.

Bei Anstrich von Wänden, großen Flächen, überhaupt da, wo ein großes Quantum zum Decken angewendet werden soll, ist es besser, diese Farben in größeren Gefäßen (von 1 kg und mehr) zu beziehen. Um mit einem einmaligen Anstriche bei großen Wandflächen Gleichmäßigkeit zu erzielen, ist es gut, die Caseïnfarben mit Leimwasser zu versetzen. Wie bekannt, kann ein solcher gleichmäßiger Anstrich in Öl- oder Wachsfarben nur durch dreimaliges Übergehen erzielt werden, daher werden solche Anstriche, selbst auch bei Wachsfarben stets glänzend, während bei Caseïnfarben angenehme, unter jedem Lichteinfalle gleichmäßige Klarheit und Stumpfheit erzielt werden.

Die Farben selbst gewinnen an Leuchtkraft und Intensität, verändern sich nicht durch die

Zeit, dunkeln nicht nach, behalten ihre Frische und können in der Brillanz mit Glasmalereien konkurrieren.

Eine besondere Anweisung zur Behandlung der JACOBSEN'schen Caseïnfarben ist nicht nötig, da sie, wie oben erwähnt, jede Behandlungsweise zulassen.

Über ein mit diesen Farben gemaltes Bild kann der Künstler ohne Bedenken ein zweites Bild deckend malen, so dafs jede notwendige Korrektur einzelner Formen und Flächen im Bilde vorgenommen werden kann, ganz so, wie es die Ölfarbe zuläfst.

Nach des Vf's. Erfahrungen und Versuchen bewähren sich die Caseïnfarben auch für Malerei auf Jutestoff, um Gobelinimitationen darzustellen [1]. (Ind.-Bl. **22**. 129—30.)

Prüfung des Olivenöls, von E. DIETERICH. Um über den Wert der zur Untersuchung von Olivenöl vorzugsweise empfohlenen und benutzten Methoden sich ein Urteil bilden zu können, prüfte Vf. zwölf Posten Provenceröl und elf Posten gewöhnliches Baumöl; außerdem zum Zwecke des Vergleiches Oleum Helianthi, Gossypii, Arachis, Rapae, Ricini, Sesami und die respektiven Mischungen mit Olivenöl. Es wurden folgende Proben gemacht: 1. Bestimmung des spezifischen Gewichts; 2. Verseifungsprobe; 3. Elaïdinprobe; 4. Salpetersäureprobe; 5. Schwefelsäurekontaktprobe; 6. Prüfung nach BACH.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts erwies sich als ziemlich zwecklos, weil die spez. Gewichte des Olivenöls und der übrigen vorher genannten Öle, mit Ausnahme des Ricinusöls, viel zu wenig unter einander abweichen, als dafs daraus irgend welche Schlüsse gezogen werden können; das Ricinusöl würde sich durch sein hohes spez. Gewicht (0,964) freilich verraten, dasselbe ist aber viel leichter und bequemer durch Ausschütteln mit Alkohol nachzuweisen.

Die Verseifungsprobe, die sich zur Prüfung des Wachses so ausgezeichnet eignet, blieb ebenfalls erfolglos, weil nur äufserst geringe Differenzen zwischen den Werten der reinen Öle und denen der Gemische gefunden wurden.

Die Elaïdinprobe wurde nach der Pharmakopöe und nach HAGER ausgeführt, letzterer Methode aber bald der Vorzug gegeben, weil das Gelingen ersterer immer von dem ungleichmäfsigen Gehalt der rauchenden Salpetersäure an Salpetrigsäure, resp. Untersalpetersäure abhängig und daher das Ergebnis je nach der Säure ein verschiedenes ist. Die Prüfung erstreckte sich auf die obengenannten reinen Öle, auf Gemische des Olivenöls mit 10 p. c. und auf Gemische desselben mit 20 p. c. der fremden Öle; das Verhalten der Öle, resp. Ölgemische wurde nach sechs Stunden und nach 24 Stunden beobachtet. Die Resultate waren gute, so dafs die Elaïdinprobe als ganz brauchbar bezeichnet werden kann, wenngleich zur Erkennung geringgradiger Fälschungen eine gewisse Übung vorausgesetzt werden mufs. Es ist auch, um gleichmäfsige Resultate zu erhalten, notwendig, immer genau nach Gewicht zu arbeiten und statt der Kupferspäne lieber Kupferdraht zu benutzen, damit die Einwirkung nicht zu rasch vor sich geht und eine zu starke Temperaturerhöhung hervorruft; je langsamer der Verlauf, desto gleichmäfsiger die Resultate. Gutes gewöhnliches Baumöl verhält sich ganz ähnlich, wie das Provenceröl.

Zur Ausführung der Salpetersäureprobe wurden gleiche Volume Öl und Salpetersäure von 1,30 spez. Gew. kräftig zusammengeschüttelt und das Verhalten der Mischung sofort, nach sechs und 24 Stunden beobachtet. Die Prüfung erstreckte sich wie bei der Elaïdinprobe auf die reinen Öle und auf Ölgemische: die Probe giebt zwar weniger bestimmte Merkmale wie die Elaïdinprobe, ist aber zur Ergänzung derselben und zum Vergleich nicht zu entbehren.

Die Schwefelsäurekontaktprobe (nach HAGER) befriedigte nicht; sowohl bei den reinen Ölen, als insbesondere auch bei den Ölgemischen sind die Unterschiede der Färbungen an den Berührungsflächen so wenig scharf und charakteristisch, dafs ein sicheres Urteil nicht möglich ist.

Die Prüfung nach BACH hat Vf. leider nicht in ihrem ganzen Umfange ausgeführt; auf das

---

[1] Anknüpfend an die vorstehenden Mitteilungen SCHALLER's sei bemerkt, dafs letzterer Gobelinimitationen in Caseïnfarben für das Leipziger Gewandhaus, für das Alexanderhotel-Berlin und zur Ausschmückung verschiedener Privaträume ausgeführt hat. Von demselben Künstler sind in Caseïnmalerei auch grofse Arbeiten im Breslauer Museum (Treppenhaus) ausgeführt, sowohl in ornamentaler wie figürlicher Dekoration; ferner in Leipzig die Decke des Konzertsales des Gewandhauses; dann im Jagdschlosse zu Hummelstain, woselbst auch Prof. WOLDEMAR FRIEDRICH aus Weimar in Caseïnfarben einen reichen Jagdfries malte. Infolge der von SCHALLER und anderen namhaften Künstlern in Caseïnfarben ausgeführten Arbeiten, und wohl auch durch die günstigen Urteile, welche Geheimr. JORDAN und Dr. SCHÖNE über diese Farben abgegeben, hat der Berliner Magistrat sich entschlossen, die für die Innenräume des Rathauses geplanten Wandgemälde in Caseïnfarben ausführen zu lassen. Erwähnenswert ist noch, dafs auch die Innenwände der Berliner Dankeskirche mit Caseïnfarben angestrichen sind, wobei sich ergab, dafs dieser Anstrich sich billiger, nicht nur als Ölfarbe, sondern sogar als Leimfarbe stellte. Der Caseïnfirnis, wie die Caseïnfarben, lassen sich mit Wasser verdünnen; ersterer eignet sich vortrefflich als Grundierfirnis für Ölfarbenanstrich.

Verhalten des mit dem gleichen Volum Salpetersäure von 1,30 spez. Gew. vermischten Öles in der Kälte und beim Erwärmen legt BACH nur nebensächlichen Wert, sein von ihm vorgeschriebener Gang zur Untersuchung des Olivenöles gründet sich vielmehr im wesentlichen auf die Bestimmung des Schmelzpunktes der in dem Öle enthaltenen Fettsäuren und auf deren Löslichkeit in einem Gemische von Alkoholessigsäure. Was Vf. über die Brauchbarkeit der BACH'schen Methode sagt, ist demnach bedeutungslos.

Positive Resultate hat Vf. durch seine Untersuchungen, wie man aus dem Vorstehenden ersieht, nicht erreicht, denn wenn auch die Elaïdin- und Salpetersäureprobe gute Anhaltspunkte zur Beurteilung eines Olivenöles geben, so haben sie immerhin nur relativen Wert. Solange man nur qualitativ vorgeht und sich mit oft unbestimmbaren Farbenreaktionen abquält, werden zuverlässige Resultate überhaupt nicht zu erwarten sein; Besserung kann nur eintreten, wenn es, wie bei der HÜBL'schen Untersuchungsmethode des Wachses gelingt, exakte quantitative Bestimmungen zu machen. (Geschäftsber. April 1885; Arch. Pharm. [3.] **23**. 350—51.)

Neue Methode der Eisen- und Stahlgewinnung, von S. R. SMYTH. Dieses Verfahren beruht in dem Einspritzen von Kreosot, Kohlenöl und Natriumhydroxyd mittels Injektors in die glühend gemachten Erz- oder Metallmassen, welche sodann unter geringem Brennmaterialverbrauche den gewünschten hüttenmännischen Prozeſs durchmachen. Diese Verbindungen werden in einem passenden Verhältnisse mit Wasser gemischt und mittels Injektors in die Gebläseluft gebracht, mit der die Mischung beispielsweise beim Hohofen durch die Düsen in die Metallmasse getrieben wird. Das Prinzip der Erfindung besteht daher in der Einführung von Sauerstoff, Wasserstoff und Natrium durch die Zersetzung derselben aus diese Stoffe enthaltenden Flüssigkeiten in den betreffenden Ofen. Die Zersetzungsprodukte verbinden sich mit der glühenden Charge in dem Momente, in welchem ihre Aktion gewünscht wird.

Nach den veröffentlichten Zeichnungen ist die Anlage für dieses Verfahren einfach, billig und selbstthätig. Die vorhandenen Öfen selbst bedürfen keiner Änderung und müssen nicht einmal abgestellt werden, denn die Einführung des Verfahrens bei bestehenden Öfen geschieht eben in derselben Weise, wie man Düsen auswechselt. Die veranschlagten Kosten für eine Düse belaufen sich auf ungefähr 10 Pfd. Sterl., je nach der Gröſse des Ofens; die Reservoirs und Rohrleitungen fallen nicht ins Gewicht, und können derart aufgestellt werden, daſs sie mehrere Apparate bedienen. Die Quantitäten der Heizflüssigkeit sollen gering sein und per Tonne Roheisen etwa 6 Pence kosten. Hingegen wird die Brennmaterialersparnis für Gegenden mit billigster Kohle auf 5 sh per Tonne erzeugtes Roheisen geschätzt. Wo das Brennmaterial teuer ist, wächst natürlich dieser Vorteil. Auſserdem soll die Regulierung des ganzen Prozesses derart beherrscht werden können, daſs die Erzeugung gleichmäſsiger Qualitäten keine Schwierigkeit bietet. Das Verfahren soll bereits von einer Aktiengesellschaft angekauft worden sein.

Was die chemische Seite des Verfahrens betrifft, so erfolgt nach Angaben Vf's. die Verbindung des aus dem Kohlenwasserstoffe frei gewordenen Wasserstoffes mit dem Sauerstoffe der Gebläseluft, bei deren Entzündung beim Austritte aus den Düsen eine intensive Hitze entwickelt wird. Die Temperatur wird durch die Verbrennung des flüssigen Kohlenstoffes noch gehoben, und es erfolgt die Zersetzung des Natriumhydroxydes in seine Elemente: Natrium, Wasser- und Sauerstoff. Angenommen, daſs mit der Gebläseluft Wasser, aufgelöstes Natriumhydroxyd und flüssiger Kohlenwasserstoff eingeführt wird, welche alle äuſserst fein zerteilt, sozusagen atomisiert sind, so bildet der flüssige Kohlenwasserstoff sofort ein Gas, welches bei seiner Verbrennung sehr nützlich ist, weil es eine hohe Temperatur erzeugt; die anderen Verbindungen zersetzen sich. Die glühende Kohle im Ofen oxydiert sich wie gewöhnlich zu Kohlenoxyd, welches infolge des reichlichen Sauerstoffzuflusses bald Kohlensäure bildet. Diese giebt in Berührung mit glühenden Kohlen wieder Sauerstoff ab und wird wieder zu Kohlenoxyd reduziert, so daſs der Prozeſs aufrecht erhalten bleibt. Der Sauerstoff der Natriumverbindung wird ebenso verwertet, wie derjenige der Luft. Der reichlich vorhandene Wasserstoff verbindet sich mit Stickstoff der Luft zu Ammoniak, ferner wird letzterer zur Bildung von Cyan herangezogen. Wahrscheinlich ist die Bildung von Natriumcyandämpfen ein weiteres Produkt; dem Einflusse der Cyanide der Alkalien auf die Kohlung und Reduktion des Eisens wird bekanntlich groſses Gewicht beigelegt. Es scheint auch, daſs an der heiſsesten Stelle des Ofens, dort, wo die Verbrennung am vollkommensten vor sich geht, Kohlenstoff in fester Form vorhanden ist, als Produkt der Zersetzung von 2 CO in C und CO_2.

Die verwendeten Apparate anlangend, so sind dieselben beim Hohofen sehr einfach. Die Verbindungen werden in besonderen Reservoirs erzeugt und sodann in anderen gesammelt. Diese letzteren sind selbstthätig, insofern die Flüssigkeiten den Druck der Gebläseluft überwinden. Von jedem solchen Akkumulator geht ein Rohr in den Hohofen, welches Hauptrohr von die einzelnen Flüssigkeiten enthaltenden, mit Ventilen und Injektoren versehenen Rohren umgeben ist.

Auch die Erzeugung von Schmiedeeisen ohne Puddeln bildet einen Bestandteil des neuen Verfahrens, und will Vf. in einer einzigen Heizoperation das feinste Schweiſseisen erzeugen. Das geschmolzene Roheisen wird in den sog. Raffiniermanipulator geleitet, welcher mit einem Ato-

misierapparate verbunden ist. Der Manipulator ist ein auf einem Wagen befindlicher Cylinder mit feuerfester Fütterung, welcher mit den nötigen Apparaten verbunden werden kann. Die hier verwendeten Flüssigkeiten sind Chlorverbindungen, alkalinische Stoffe, wie Natrium- und Kaliumhydroxyd u. dgl. Das mit diesen Stoffen behandelte Metall wird direkt in Formen gegossen.

Ebenso soll Stahl in einem ähnlichen Apparate aus jeder beliebigen Roheisensorte unter Anwendung mäfsig gespannter Gebläseluft in jedem beliebigen Härtegrade erzeugt werden können, so dafs die kostspielige Anlage von Bessemereien und Siemensöfen vermieden würde, da der Stahl direkt neben dem Hohofen erzeugt wird. Wenn man nämlich reines Schweifseisen, wie beschrieben, erhalten kann, so ist nur der Zusatz von Kohlenstoff zur Stahlerzeugung notwendig, und dies geschieht mittels Ferromangan oder nach dem neuen Prinzip mittels Kohlenwasserstoff. Der Atomisierapperat kann jedoch auch mit dem Bessemerkonverter verbunden werden. Hierdurch wird die Erhaltung der Hitze, sowie die Reinigung des Roheisens oder Metalles von jedem beliebigen Gehalte an Phosphor, Schwefel und Silicium ermöglicht. Dasselbe gilt für den Siemensofen, nur wird hier die Gebläseluft wie in ein Feinfeuer hineingeblasen. Am günstigsten soll jedoch die Verbindung des Siemensofens mit dem Manipulator sein, wobei das Metall bis zur Entkohlung in diesem verarbeitet und sodann in den Siemensofen gebracht wird, wo etwa ein Prozent im Metall zur Flüssighaltung verbliebene Metalloide ausgeschieden werden. Die Dauer einer Charge soll dadurch von zehn auf eine Stunde herabgemindert werden. (Österr.-ungar. Montan- und Metall-Ind.-Ztg.; Pol. Notizbl. **40.** 171—73.)

Inhalt: Atanasesco, Künstl. Bronchandit 686. — Baker, H., Natriumorthovanadate 675. — Bauer, R., Azobenzolthiosulfonsäuren und Azobenzolsulfinsäuren 681. — Bedeutung des Hopfens für die Haltbarkeit des Bieres 698. — Behrend, R., Synthese von Körpern der Harnsäurereihe 679. — Boerrigter, B. J., Verunreinigung des Äthers 675. — Bohlig, E., Maßanalyt. Bestimm. des Chlors 692. — Bourquelot, M., Identität der Diastase in den Lebewesen 681; Zusammens. und Gärung des Invertzuckers 682. — Dieterich, E., Prüfung des Olivenöles 702. — Divers, E., und T. Shimidzu, Darst. des Hydroxylamins 678. — Ebert, H., Succinylobernsteinsäureäther 677. — Errera, L., Glykogen in der Bierhefe 685. — Fischer, B., u. O. Philipp, Dimethylamidoazobenzol als Indikator 689. — Gautier, Magnesiumcalciumcarbonat 687. — Gernez, D., Reziproke Umwandlung des prismat. und oktaedrischen Schwefels 673. — Goré, G., Einw. der Wärme auf Ammonium- und Kaliumfluochromat 678. — Grandval, A., und H. Lajoux, Nachw. von Salpetersäure 694. — Hager, H., Prüfung des Kartoffelspiritus 695; Naphtol u. Schwefelsäure als Reagens 693; Naphtol als Reagens auf Chlor und Brom 692; Sulfocarbonate für Schwefelwasserstoff bei der Prüfung der Arzneikörper 689. — Henry, L., Veränderung der Eigenschaften in den Chloracetylderivaten 675. — Knoll, M., Unters. des Selterswassers 691. — Koninck, L. L. de, Nachw. von Chloriden 691. — Kreusler, U., Digestionsofen zur Stickstoffbestimmung 698. — Lacroix, A., Diagnose der Zeolithe 686. — Lehmann, V., Selbstgärung der Hefe 684. — Lindet, L., Goldphosphorbromide u. Goldphosphorchlorobromid 675. — Lunge, G., Anwend. des Nitrometers 690. — Merkwürdiges Goldvork. 697. — Mathieu-Plessy, E., Essigsaure Lösung der alkal. Hyposulfite 678. — Müntz, A., Oxydat. und Reduktionen durch Mikroorganismen im Boden 684. — Müntz, A., und V. Marcano, Bild. der salpeterhaltigen Erden in den Tropen 682. — Peter, J., Bestimm. des Schwefels in Stahl, Eisen und Gufseisen 691. — Pfeiffer, Th., und F. Lehmann, Stickstoffbestimm. 693. — Rammelsberg, C., Isomorphe Silikate 687. — Reitmair, O., u. A. Stutzer, Bestimm. des Stickstoffes 698. — Rousseau, G., Darst. der Manganite der alkal. Erden 674. — Salzer, Th., Löslichk. des Lithiumcarbonats 678. — Sauter, A., Konservier. u. Einbalsamierung von Leichen 700. — Säuredichte Auskleidung f. Holzkästen zur Aufnahme von Lösungen für Galvanoplastik 700. — Schaller, E. J., Caseïnfarben 701. — Scheibler, C., Raffinose 679. — Schulten, A. de, Darst. von krystallis. Magnesium- und Kadmiumhydrat 687. — Smyth, S. R., Methode der Eisen- u. Stahlgewinn. 703. — Tammann, G., Nachw. u. Bestimm. des Fluors 693. — Vincent, C., Neue Rhodiumverbb. 675. — Vollmar, J. P. A., Mittel gegen Schimmelbild. 699. — Weinreb, C., Kryolithglas 696. — v. Wingard, Fr. C., Vesuvische Humite 687. — Williams, W. J., Verarbeitung der Redondaphosphate 696. — Witz, G., Schweflige Säure in der Atmosphäre der Städte 673. — Wolff, L., Abkömmlinge der Lävulinsäure 677. — v. Wollny, R., Reagenzien für das analyt. Laborator. 689. — Zincken, C., Ursprung des Bitumens 688.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 8 ist soeben zur Ausgabe gelangt.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 38. **Chemisches** 23. Septemb. 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

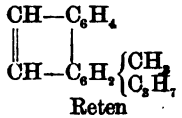
Paul Keller, *Über einige Derivate des Kyanmethins.* Die Resultate dieser Arbeit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen: 1. Das Kyanmethin enthält, wie das Kyanäthin, ein Stickstoffatom mit zwei Wasserstoffatomen als Amid verbunden, wie sein Verhalten gegen salpetrige Säure und gegen cyansaures Phenyl beweist. 2. Bromkyanmethin bildet sich schon durch Schütteln der Kyanmethinlösung mit Brom, Bromkyanäthin bedarf zu seiner Entstehung einige Stunden dauerndes Erhitzen von Kyanäthin und Brom im geschlossenen Rohre. 3. Im Bromkyanmethin ist das Brom sehr fest gebunden, im Bromkyanäthin leicht durch andere Radikale ersetzbar. 4. Kyanmethin liefert mit Chlor ein Chlorkyanmethindichlorid, Kyanäthin bei gleicher Behandlung Trichlorkyanäthin. 5. Werden beide Chlorverbindungen mit salpetriger Säure in gleicher Weise behandelt, so liefert Chlorkyanmethindichlorid das salpetersaure Salz einer Monochloroxybase des Kyanmethins, Trichlorkyanäthin die diesem entsprechende Trichloroxybase.

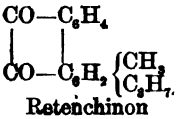
Hieraus darf gefolgert werden, dafs die chemische Konstitution des Kyanmethins von der des Kyanäthins verschieden ist. Diese Verschiedenheit von Kyanmethin und Kyanäthin zeigt aufs neue, wie trügerisch Analogieschlüsse sein können; man ersieht daraus, dafs aus gleicher Entstehungsweise nicht immer gleiches Verhalten und gleichartige Konstitution gefolgert werden dürfen. (Journ. pr. Chem. **31.** 363—82. Juni. [Dezemb. 1884.] Leipzig.)

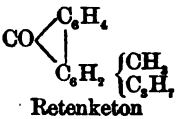
Eugen Bamberger und **Sam. C. Hooker,** *Über das Reten.* Nach den von den Vffn. vorgenommenen Analysen, wobei die Substanz mit Bleichromat und im Sauerstoffstrome verbrannt wurde, besitzt das *Dioxyretisten* die Formel $C_{15}H_{16}O_2$. Es erscheint danach als Substitutionsprodukt des Retens selbst und nicht als Abkömmling des Retistens. Die Bezeichnung Dioxyretisten verliert damit ihre Berechtigung, und nennen es die Vff. von jetzt ab *Retenchinon*, ein Name, welchen die später beschriebene Experimentaluntersuchung rechtfertigt. Die Umsetzung mit Hydroxylamin, wobei ein Körper von der Formel $(C_{16}H_{16})\begin{matrix}C = NOH\\ C = O\end{matrix}$ entsteht, beweist die Anwesenheit einer Carbonylgruppe im Retenchinon; die Reaktion mit o-Phenylendiamin weist auf die Anwesenheit und die benachbarte Stellung zweier CO-Gruppen im Retenchinon, auf eine Konstitution ähnlich der des Phenanthrenchinons hin. Auch haben beide Körper eine ganze Reihe von analogen Reaktionen aufzuweisen, so dafs man dem Retenchinon die Formel $C_{16}H_{16}\begin{matrix}CO\\ |\\ CO\end{matrix}$ geben kann; die Dampfdichtebestimmung eines in nächster Beziehung zum Retenchinon stehenden Körpers, des Retenfluorens, $(C_{16}H_{16})CH_2$, scheint die Molekulargröfse des Chinons $C_{16}H_{16}O_2$ zu bestätigen; auf direktem Wege läfst sich das Molekulargewicht des Chinons nicht bestimmen, da dasselbe nicht unzersetzt verdampft.

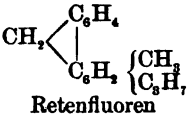
Die Frage über die Konstitution des Atomkomplexes $C_{16}H_{16}$ konnte durch fortgesetzten Abbau des Chinonmoleküls, welcher auf dem Wege successive erfolgender Oxyda-

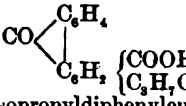
tionen erreicht wird, entschieden werden. Es ergaben sich aus diesen Studien für das Reten und seine wichtigsten Derivate folgende Konstitutionsformeln:

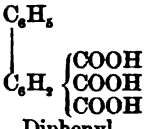

Reten


Retenchinon


Retenketon


Retenfluoren


Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure


Diphenyltricarbonsäure

Diphenyl.

Zur Darstellung des *Retenchinons*, $C_{16}H_{16}(CO)_2$, löst man am vorteilhaftesten 10 g Reten in 35 ccm Eisessig und giebt zu der lauwarmen Lösung die erkaltete Mischung von 19 g Chromsäure in 100 ccm Eisessig langsam durch den Rückflußkühler hinzu. Nach ein- bis zweistündigem Kochen ist die Lösung rein grün und die Gasentwicklung zu Ende. Die ausgeschiedenen Krystalle von Retenchinon wäscht man mit 80 proz. Sprit aus; dasselbe schmilzt bei 191,5—192°, und bedarf nicht der von EKSTRAND vorgeschriebenen Extraktion mit Äther und Natriumcarbonat. Die Eisessigmutterlauge enthält neben Harz und gebildeten Säuren noch etwa 5—6 p. c. des Retenchinons, welches durch teilweises Abdestilliren des Lösungsmittels und Umkrystallisieren aus Alkohol, successive Extraktion mit Soda und Äther isoliert werden kann. Fällt man das Chinon aus der Chloroformlösung mit Alkohol zwei- bis dreimal und krystallisiert dann noch einmal um, so steigt sein Schmelzpunkt von 191—192° auf 197—197,5°. Aus seiner olivengrünen Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird es durch Wasser in hellgelben amorphen Flocken ausgefällt. Erhitzt man eine alkoholische Chinonlösung mit einem Tropfen Alkalilauge, so erscheint eine dunkel bordeauxrote Färbung, welche beim Schütteln mit Luft verschwindet, beim Stehen oder Erwärmen aber zurückkehrt. Beim öfteren Wiederholen dieser Oxydations- und Reduktionsvorgänge bleibt das Farbenspiel schließlich aus. Bei Einwirkung eines kleinen Überschusses von Brom auf Retenchinon bildet sich das *Dibromretenchinon*, $C_{18}H_{14}Br_2O_2$, vom Schmelzp. 250—252°, welches dieselbe Farbenreaktion gegen alkoholisches Kali, wie das Retenchinon, zeigt.

Das *Retenchinonimid*, $C_{16}H_{16}\begin{cases}C=NH\\CO\end{cases}$, läßt sich aus einer alkoholischen oder besser Chloroformlösung des Chinons mit alkoholischem Ammoniak erhalten; man braucht die Mischung nur einige Tage bei Zimmertemperatur stehen zu lassen. Das Imid krystallisiert in goldgelben, glasglänzenden feinen Prismen vom Schmelzpunkte 109—111°. In starken Säuren löst es sich zu einer dunkelvioletten Flüssigkeit auf, aus welcher Wasser Retenchinon abscheidet; dieselbe Spaltung erleidet das Imid beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, Alkalien, und bei längerem Liegen an feuchter Luft.

Beim Stehenlassen der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Retenchinon mit der wässerigen Lösung von 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Soda bei 30—40° gewinnt man die goldgelben Nadeln (bisweilen auch musivgoldähnliche Blättchen) des *Retenchinoxims*, $C_{16}H_{16}\begin{cases}C-N.OH\\CO\end{cases}$, Schmelzp. 128,5°. Wird Retenchinon mit Orthophenylendiamin erwärmt, so entsteht das *Retenchinoxalin*:

$$C_{24}H_{20}N_2 = C_{16}H_{16}\begin{cases}C=N\\C=N\end{cases}C_6H_4.$$

Schmelzp. 164°. Dasselbe wird durch starke Salzsäure in ein scharlachrotes Harz umgewandelt; Salpetersäure (spez. Gewicht 1,43), löst es in der Wärme mit roter Farbe, beim Erkalten scheidet sich eine scharlachfarbige harzige Masse aus. Einige andere Kondensationen des Chinons (mit Anilin, Blausäure, Phenylhydrazin) führten nicht zum gewünschten Ziele.

Das *Retenhydrochinon*, $C_{16}H_{16}<\begin{matrix}C-OH\\ \|\\ C-OH\end{matrix}$, läfst sich erhalten, sobald die Lösung von $^1/_2$ g des Chinons in 60 ccm Alkohol mit einer gesättigten Lösung von Schwefeldioxyd bei 60—70° im geschlossenen Rohre digeriert wird. Der hellgelb gefärbte Röhreninhalt wird in einer Kohlensäureatmosphäre in einem luftfreien Kolben filtriert und luftfreies Wasser hinzugegeben; nach einigen Stunden scheidet sich das Hydrochinon in silberweifsen, atlasglänzenden Tafeln aus. Das Hydrochinon verwandelt sich beim Erwärmen oder beim Liegen an der Luft sofort in das Chinon. Das durch freiwillige Oxydation an der Luft erhaltene Chinon besitzt noch die äufsere Form des Hydrochinons. In Wasser suspendiertes Hydrochinon verwandelt sich zunächst in das tabaksbraun gefärbte *Chinhydron*, das allmählich zu gelbem Chinon oxydiert wird. Das Chinhydron färbt sich mit Alkalien chromoxydgrün, ohne sich aufzulösen.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Retenhydrochinons, des Retenchinhydrons und seiner Alkalisalze entsprechen genau denen der analogen Derivate des Phenanthrenchinons. Retenchinon mit Kalilauge und Zink gekocht, giebt ebenfalls Retenhydrochinon; der von EKSTRAND (77. 247) bei dieser Reaktion beobachtete grüne Niederschlag war nichts anderes, als das Kaliumsalz des Retenchinhydrons, welches infolge von partieller Oxydation des Hydrochinons entstanden war. Das Kaliumsalz kann längere Zeit mit Säuren in Berührung sein, ohne seine Farbe zu ändern, ein Verhalten, welches gestattet, die Alkalisalze des Retenchinhydrons in einer gegen Luft merkwürdig resistenten Form zu erhalten.

Die oben beschriebene Reaktion des Retenchinons mit alkoholischem Kali verläuft im wesentlichen so, dafs ein Reduktionsprodukt entsteht, welches sich durch den Sauerstoff der Luft zu Chinon zurück oxydiert. Eine mit einem der entstandenen Produkte in den Reaktionen übereinstimmende und daher wahrscheinlich identische Säure entsteht auch bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Retenchinon in alkoholischer Lösung. Die Analyse des Silbersalzes der Säure ergab Zahlen, welche annähernd mit den für *retendiphensaures Silber*, $C_{16}H_{16}(COOAg)_2$, berechneten übereinstimmen. Die Unbeständigkeit der Säure machte eine sorgfältige Reinigung und Analyse derselben unmöglich.

Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Reten in der Hitze bildete sich neben einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen das Reten, und zwar nur in geringer Menge (vgl. EKSTRAND, l. c.; WAHLFORSS, Jahresb. f. Chem. 1869. 501.) Bei Reduktion des Chinons mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 130° entstand ebenfalls Reten. Aus den Versuchen geht hervor, dafs die alte Formel des Retenchinons falsch war und man dem Körper die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_2$ geben mufs. Beim Kochen von krystallisiertem Chinon mit starker Alkalilauge gewinnt man eine einbasische Säure von der Formel $C_{18}H_{18}O_3$ in geringer Menge; die Ausbeute an dieser Säure ist eine bessere, sobald man amorphes Chinon anwendet. Die Säure nennen die Vff. *Retenglykolsäure*, $C_{16}H_{16}.C(OH).COOH$; dieselbe mufs aus ihrem Natronsalze in einer Kältemischung durch Mineralsäure frei gemacht werden. Vff. stellten das Silber-, Baryt- und Bleisalz her. Kaliumdichromat verwandelt die Retenglykolsäure in das *Retenketon*, $C_{16}H_{16}CO$, schwefelgelbe Prismen, welche sich auch noch durch Erhitzen von Retenchinon mit Barythydrat oder Bleioxyd oder durch Oxydation desselben mit Permanganat erhalten lassen. Das Keton liefert mit Phenylhydrazin ein noch nicht näher untersuchtes Kondensationsprodukt, mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert neben einem bei 63—70° schmelzenden Körper (vielleicht Pinakon), den *Retenfluorenalkohol*, $C_{16}H_{16}.CH.OH$, Schmelzp. 133—134°. Die von EKSTRAND aus dem Retenketon durch Natriumamalgam erhaltene Verbindung ist mit diesem Alkohol identisch. Der Alkohol geht durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat in *Acetylretenfluorenalkohol*, $C_{16}H_{16}.CH.(OC_2H_3O)$, Schmelzpunkt 70—71°, über. Retenketon, mit Zinkstaub destilliert, giebt das *Retenfluoren*, $C_{16}H_{16}.CH_2$; Schmelzp. 96,5—97°; die Richtigkeit der Formel dieses Fluorens (vgl. EKSTRAND, l. c.) wurde durch eine Dampfdichtebestimmung erwiesen.

Oxydationsmittel verbrennen es fast vollständig, mit Pikrinsäure verbindet es sich zu orangeroten, glänzenden Nadeln. Retenfluoren entsteht auch beim Erhitzen des Ketons mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure. Reten färbt sich mit Salpetersäure (1,43) übergossen, braun, ohne ein Nitroderivat zu liefern, dagegen färbt sich Retenfluoren in der Kälte violett, beim Erwärmen, besonders in ein wenig Eisessig gelöst, entsteht das bei ca. 245° schmelzende *Dinitroretenfluoren*, $C_{16}H_{14}(NO_2)_2CH_2$.

Bei der Oxydation des Retenchinons sind besondere Kautelen aufs sorgfältigste zu beachten, wenn man Resultate erzielen will. Wendet man als Oxydationsmittel alkalisches Kaliumpermanganat an, so entstehen: 1. die *Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure*, $C_{17}H_{14}O_4$; 2. die *Diphenylenketondicarbonsäure*, $C_{15}H_8O_5$; 3. Retenketon; 4. silber,

weifse Tafeln vom Schmelzp. 93° (nur unter besonderen Bedingungen), und 5. eine ölige, in heifsem Wasser leicht lösliche Säure.

Die *Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure* bildet strohgelbe Nadeln vom Schmelzp. 190°, ihr Silbersalz scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Ammonsalzes als gelber flockiger Niederschlag ab, das Bariumsalz besitzt exsikkatortrocken die Zusammensetzung $C_{17}H_{13}baO_4 + H_2O$, nach dem Erhitzen auf 160°: $C_{17}H_{13}baO_4$. Das Ammonsalz giebt mit salzsaurem Hydroxylamin die *Oxyisopropyldiphenylenketoximcarbonsäure*, $C(NO)\begin{cases}C_6H_4\\C_6H_2<\begin{matrix}COOH\\C(OH)(CH_3)_2\end{matrix}\end{cases}$ = $C_{17}H_{15}O_4N$, Schmelzp. 270°.

Die *Diphenylenketondicarbonsäure* kann aufser durch Oxydation des Chinons auch mit Hilfe saurer Oxydationsmittel aus der Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure hergestellt werden; sie besitzt die Formel $C_{15}H_8O_5=CO\begin{cases}C_6H_4\\C_6H_2<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\end{cases}$, und ist daher zweibasisch. Ihr Äthyläther schmilzt bei 114,5°, der Methyläther bei 184°; mit salzsaurem Hydroxylamin bildet sie die *Diphenylenketoximdicarbonsäure*, $C_{15}H_9O_5N$. Bei der Destillation der Ketondicarbonsäure mit getrocknetem Kalkhydrat entsteht neben einem scharlachroten Körper Diphenyl. Das Silbersalz, trocken destilliert, liefert das bei 82—83° schmelzende *Diphenylenketon*, das beim Reduzieren mit Natriumamalgam in den Fluorenalkohol übergeht; 2. die *Diphenylenketonmonocarbonsäure*, $CO\begin{cases}C_6H_4\\C_6H_3.COOH\end{cases}$, welche in feinen hellgelben Nadeln krystallisiert und deren Ammonsalz, mit Hydroxylamin erwärmt, die entsprechende Ketoximsäure bildet. Eine Säure von den Eigenschaften dieser Monocarbonsäure wurde auch beim Erhitzen der freien Dicarbonsäure erhalten. Durch Erhitzen mit Kali geht die Diphenylenketondicarbonsäure in *Diphenyltricarbonsäure*, $C_6H_2(C_6H_5)(COOH)_3$, über; dieselbe entsteht auch aus der Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure und schmelzendem Kali; auch die Tricarbonsäure liefert bei der trocknen Destillation mit Kalk Diphenyl. Die *Fluorendicarbonsäure* stellt man durch Reduktion der Diphenylenketondicarbonsäure mittels Natriumamalgam dar. Sie besitzt die Formel $CH_2\begin{cases}C_6H_4\\C_6H_3(COOH)_2\end{cases}$ und geht, mit Kalk destilliert, in Fluoren über. (Lieb. Ann. **229**. 102—63. [16. März] 15. Juni. München.)

P. Cazeneuve und **G. Linossier**, *Über die reduzierenden Eigenschaften des Pyrogallols: Einwirkung auf Eisen- und Kupfersalze.* Das Pyrogallol giebt mit Ferrosalzen eine dunkel indigblaue, und mit Ferrisalzen eine rotbraune Färbung. Jacquemin (**73**. 648 und **74**. 27. 326 und 417) hat diese Reaktionen untersucht und ist zu folgenden Schlufsfolgerungen gekommen.

Die blaue Farbe tritt nicht auf, wenn man Pyrogallol zu einem Ferrosalze bei Abschluſs der Luft setzt; sie zeigt sich dagegen sofort, wenn das Ferrosalz eine Spur Ferrisalz enthält, oder wenn die Luft interveniert. Die Blaufärbung ist im wesentlichen das Produkt der Reaktion des Pyrogallols auf die Ferrisalze. Bei Gegenwart von überschüssigem Ferrisalze geht diese blaue Färbung in braunrot über, wenn die Säure des Salzes eine Mineralsäure ist; sie bleibt dagegen unverändert, wenn es eine organische Säure ist. Um diese Thatsache zu erklären, stellt Jacquemin mehrere Hypothesen auf, von denen der Vf. keine für richtig hält.

Auf grund der folgenden Versuche stellt er eine neue Erklärung auf.

1. *Pyrogallol* und *Ferrosalze.* Eine siedende Lösung von Ferrosulfat und eine Lösung von Pyrogallol in siedendem Wasser werden bei Abschluſs von Luft in eine vollständig mit Quecksilber gefüllte und durch Quecksilber abgesperrte Röhre gebracht. Es tritt keine Färbung auf. Läfst man ein wenig Sauerstoff in die Probierröhre treten, so erscheint sofort die blaue Färbung. Es fragt sich nur, ob der Sauerstoff mit dem Ferrosalze oder mit dem Pyrogallol in Verbindung getreten ist. Jacquemin nimmt das erstere an, der Vf. dagegen das letztere. Es würde hiernach die blaue Substanz das Produkt der Reaktion eines oxydierten Pyrogallols auf ein Ferrosalz sein. Zur Begründung dieser Ansicht dienen folgende Versuche.

Wenn man bei dem eben beschriebenen Versuche zu dem Ferrosalze nicht Pyrogallol, sondern ein schwach oxydiertes Pyrogallol zusetzt, wie man es erhält, wenn man eine Lösung von Pyrogallol in schwach alkalischem Wasser mit Luft schüttelt, so er-

scheint die blaue Färbung sofort. Ferner ist zu beachten, dafs der Sauerstoff sich nicht mit dem Ferrosalze zu Ferrisalz verbinden kann, weil bei Gegenwart von Pyrogallol kein Ferrisalz existieren kann, sondern sofort reduziert wird. Denn in einem Gemenge von Ferrisalz und überschüssigem Pyrogallol bringt Sulfocyankalium keine Färbung hervor, ebensowenig Ammoniumsuccinat einen Niederschlag, dagegen erzeugt Ferricyankalium den bekannten blauen Niederschlag; überdies hat sich der Vf. überzeugt, dafs unter den Versuchsbedingungen das Ferricyanid durch Pyrogallol nicht in Ferrocyanid umgewandelt werden kann.

2. *Pyrogallol und Ferrisalze.* Eine siedende Lösung von Eisenchlorid und eine Lösung von Pyrogallol in siedendem Wasser werden bei Abschlufs von Luft in die Probierröhre des vorigen Versuches gebracht. Es tritt eine vorübergehende Blaufärbung auf, um sofort in eine dunkelrotbraune überzugehen. Durch Zusatz von Alkali erscheint die blaue Farbe wieder, und wenn ein Überschufs davon angewendet wird, so geht sie in Violett über. Worin besteht dieser Vorgang? Nach den vorigen Versuchen darf man annehmen, dafs das Pyrogallol durch das Ferrisalz oxydiert wird und dieses in Ferrosalz übergegangen ist. Die konstituierenden Elemente der blauen Verbindung, Pyrogallol und Ferrosalz, sind also vorhanden, aber die Verbindung ist durch starke Säure zersetzbar, und bei der Reduktion des Ferrichlorides ist Salzsäure abgeschieden worden:

$$Fe_2Cl_6 + H_2O = 2FeCl_2 + O + 2HCl.$$

Die rotbraune Färbung, welche unter diesen Bedingungen auftritt, ist also nur die des oxydierten Pyrogallols, welches auch übrigens das Oxydationsmittel sein mag. Damit die Bildung der blauen Verbindung einträte, ist es nötig, die Säure entweder durch ein Alkali oder durch ein Alkalisalz mit schwacher Säure, z. B. ein Borat, Acetat etc. zu sättigen. Schwache Säuren zerstören in der That die blaue Verbindung nur, wenn sie in grofsem Überschusse angewendet werden, oder auch gar nicht.

Wenn bei den Versuchen von JACQUEMIN die organischen Ferrisalze sofort ohne Mitwirkung eines Alkali die blaue Farbe in Berührung mit Pyrogallol hervorbringen, so geschieht dies deshalb, weil die abgeschiedene Säure nicht stark genug ist, um die Zersetzung der Verbindung zu bewirken.

Nach dieser Erklärung wird die Wirkung des Pyrogallols auf eine seiner wichtigsten Eigenschaften zurückgeführt, nämlich die reduzierende Wirkung, welche es gegen Oxydationsmittel und besonders gegen zahlreiche Metallsalze zeigt. Seine Oxydation erfolgt schrittweise und die Produkte derselben sind zahlreich. Einige davon kennt man: das Purpurogallin von A. GIRARD und das Pyrogallochinon, andere sind noch zu isolieren, und darunter gerade diejenige Verbindung, welche mit den Ferrosalzen eine blaue Färbung giebt.

Dieser Körper ist ein intermediäres Oxydations- oder Deshydrogenationsprodukt, welches fähig ist, in Berührung mit Luft eine weitergehende Oxydation zu erleiden; wird ein Luftstrom durch die blaue Flüssigkeit geleitet, so wird dieselbe ziemlich rasch entfärbt und es scheidet sich ein schwarzer Niederschlag ab. Setzt man zu Pyrogallol einen Überschufs von Eisenchlorid, so erhält man auf Zusatz von Alkali keine blaue Färbung mehr, sondern denselben schwarzen Niederschlag, weil ein Überschufs des Oxydationsmittels eine zu weit gehende Oxydation veranlafst hat.

3. *Pyrogallol und Kupfersalze.* Mit ammoniakalischem Kupferchlorür giebt das Pyrogallol bei Abschlufs der Luft keine Färbung. Durch Zutritt einer einzigen Blase Sauerstoff aber bildet sich eine dunkel braunschwarz gefärbte Verbindung. Cuprisulfat wird durch Pyrogallol augenblicklich zu Cuprosulfat reduziert; man kann sich davon überzeugen, wenn man in das Gemenge etwas Jodkaliumlösung gieſst, wodurch sogleich ein Niederschlag von Kupferjodür entsteht, welcher völlig frei von Jod ist. Setzt man ein Alkali zu dem Gemenge, so tritt sofort, selbst bei Abschlufs von Luft, eine schwarze Färbung ein; diese geht durch überschüssiges Ammoniak in Rot über und wird durch Chlorwasserstoffsäure zerstört. In Cupriacetatlösung entsteht die schwarze Verbindung mit Pyrogallol sogleich, auch ohne Zusatz von Alkali.

Der Parallelismus zwischen den Reaktionen der Eisen- und Kupfersalze kann nicht gröſser sein.

Der Vf. hat die blaue Eisenverbindung isoliert und ist mit der Untersuchung derselben beschäftigt. (C. r. **101**. 56—59. [6.*] Juli.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Berthelot und **André**, *Über die Oxalsäure in der Vegetation.* Die Vff. haben auch für die Oxalsäure eine Reihe zusammenhängender Versuche gemacht, um Aufschlufs über die Bildung derselben in der Pflanze und in den einzelnen Pflanzenteilen zu erhalten.

Sie beschreiben zunächst die analytischen Methoden, worauf zu verweisen ist. Dann folgen die Resultate dieser Untersuchungen für die einzelnen Pflanzen.

1. *Chenopodium quinoa.* 18. Mai. Der Saft ist nahezu neutral. Eine Pflanze wiegt in trocknem Zustande 0,4752 g. Sie enthält achtmal soviel Wasser und im ganzen 0,01857 g oder 3,90 p. c. Oxalsäure, und zwar als lösliches Salz 1,21 und als unlösliches Salz 2,69 p. c.

12. Juni	Trocken		Wasser auf 100 Tle. Trockensubstanz	Oxalsäure in Prozenten jedes trocknen Teiles		
	g	p. c.		löslich	unlöslich	zusammen
Wurzeln	0,5011	11,1	208	0,98	1,80	2,78
Stengel	2,0019	44,4	681	0,88	2,76	3,64
Blätter	1,9186	42,5	496	4,12	0,62	4,74
Blütenstand	0,0914	2,0	538	—	—	4,29
Ganze Pflanze	4,5130	100,0	547	2,25	—	4,02
17. Juli.						
Wurzeln	7,2175	9,0	246	1,00	0,45	1,45
Stengel	46,8180	58,3	476	0,53	3,16	3,69
Blätter	16,9146	21,0	471	5,44	7,37	12,81
Blütenstand	9,3500	11,7	488	4,56	2,42	6,98
Ganze Pflanze	80,3001	100,0	455	2,10	3,69	5,79

Amarantus caudatus. 18. Juni. Nahezu neutral.

	Trocken		Wasser auf 100 Tle. Trockensubstanz	Oxalsäure in Prozenten jedes trocknen Teiles		
	g	p. c.		löslich	unlöslich	zusammen
Wurzeln	0,1877	10,5	337	0,61	3,65	3,76
Stengel	0,5994	33,6	717	0,0	6,97	6,97
Blätter	0,8079	45,3	487	0,53	5,86	6,39
Blütenstand	0,1879	10,6	448	0,42	1,75	2,17
Ganze Pflanze	1,7829	100,0	545	0,35	5,51	5,86

Die Oxalate sind in dieser Pflanze, welche zugleich Nitrate erzeugt, in beträchtlicher Menge vorhanden. Sie finden sich besonders als unlösliche Salze, und ihre Verteilung ist nicht dieselbe, wie die der Nitrate, welche hauptsächlich im Stengel konzentriert sind.

Mesembryanthemum cristallinum.

18. Mai. Acidität gleich Null.

		Wasser	Oxalsäure in Prozenten		
		in Prozenten	löslich	unlöslich	zusammen
Eine trockne Pflanze	0,0189	2385	5,60	4,45	10,05.

9. Juni. Acidität gleich Null.

	Trocken			Oxalsäure		
	g	p. c.	Wasser	löslich	unlöslich	zusammen
Wurzeln	0,0443	32	294	—	—	Spur
Stengel u. Blätter	0,6075	68	2524	7,89	1,61	9,48
Eine Pflanze	0,6518	100	2373			

8. Juli. Saft sauer.

	Trocken		Wasser	Oxalsäure		
	g	p. c.		löslich	unlöslich	zusammen
Wurzeln . .	0,4457	3,39	208	1,44	1,60	3,04
Stengel . . .	4,0532	30,85	1834	1,41	1,66	3,07
Blätter . . .	8,6375	65,76	2685	5,91	3,33	9,24
Ganze Pflanze .	13,1364	100,0	2338	4,37	1,99	6,36

Lösliche Oxalate kommen hier in allen Teilen der Pflanze vor, in gröfster Menge aber in den Blättern. Dies ist auch durch die Bestimmung des Säuretiters verifiziert worden. Derselbe wurde, auf Oxalsäure berechnet, wie folgt, gefunden:

Wurzeln 0
Stengel . . . . . 0,37 p. c.
Blätter . . . . . 2,03 „ (Farbenübergang unbestimmt)

Die Blätter sind also der Hauptsitz der freien Säure.

Rumex acetosa. 8. Juni.

		Oxalsäure		
		löslich	unlöslich	zusammen
Eine trockne Pflanze	0,0472 g	5,06	8,86	13,92

26. Juni. Saurer Titer: 3,68.

	Trocken		Wasser	Oxalsäure		
	g	p. c.		löslich	unlöslich	zusammen
Wurzeln . .	0,0726	16,1	439	Spuren	4,25	4,25
Blattstiele u. Nerv	0,1313	29,5	949	2,30	8,03	10,33
Blattflächen . .	0,2419	54,4	1009	6,70	5,37	12,07
Ganze Pflanze .	0,4458	100,0	898	4,31	5,97	10,28

Acidität: Wurzeln: 0,75; Blattstiele: 5,78; Blattflächen: 5,41.

Dieser Titer entspricht nicht dem der löslichen Oxalate und übertrifft ihn in den Wurzeln und Blattstielen, ein Umstand, welcher auf die Existenz anderer Säuren hinweist, hauptsächlich in den Blattstielen. (C. r. **101**. 354—60. [3*.] August.)

Troschke, *Anbauversuch mit Sorghum saccharatum und Zusammensetzung desselben in verschiedenen Vegetationsstadien.* (Scheibler's N. Z. **15**. 62—63 aus Biedermann's C.-Bl. f. Agrikulturchem. 1885. 396.)

A. Ladureau, *Die Zuckerrüben und die Phosphate.* Die Frage, ob die in Wasser lösliche Phosphorsäure als solche oder im Zustande von einbasischem Kalkphosphat, wie dieselbe in den Handelsprodukten unter dem Namen von Superphosphat vorkommt, einen gröfseren Wert hat, als die in Wasser unlösliche, aber citratlösliche, welche unter der Bezeichnung Phosphatpräzipitat in Form von zweibasischem Kalkphosphat mit Eisen- und Aluminiumphosphat verkauft wird, ist bis jetzt noch eine unentschiedene. Zur Beantwortung dieser Frage hat Vf. eine Reihe Versuche angestellt (und zwar mit weifsen Rüben mit grüner Wurzelkrone und platter Haut), welche folgende Ergebnisse geliefert haben. Die Phosphorsäure scheint sichtbar dieselbe Wirkung auf die Rübe ausgeübt zu haben, in Form von monobasischem, in Wasser löslichem Phosphat, wie in Form von dibasischem, citratlöslichem Phosphat.

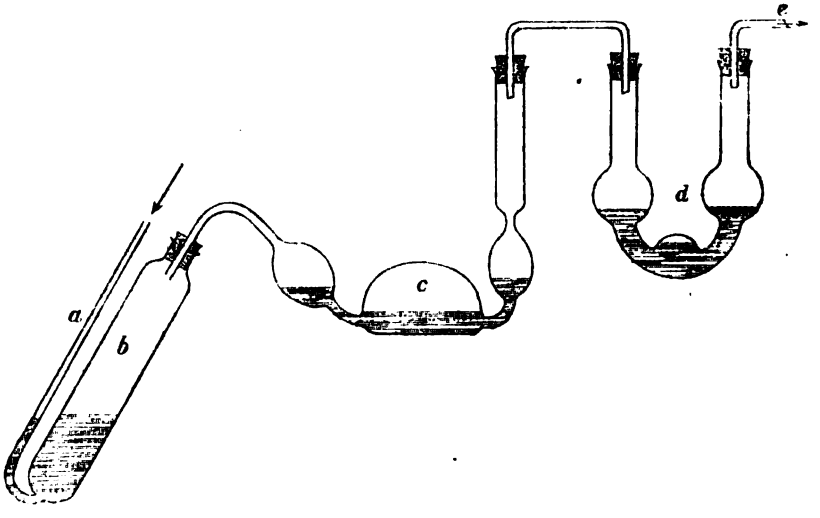
In einem Boden von der Beschaffenheit des Versuchsbodens, in welchem das Verhältnis des Phosphates nicht 1 g per Kilogramm trockner Erde erreicht, bewirkt die Anwendung der Phosphorsäure unter beiden Formen einen bedeutend reichlicheren Ernteertrag. Dieser Mehrertrag betrug 6000 kg mit Phosphatpräzipitat und 7000 kg mit Superphosphat. Dieser Mehrertrag ist so bedeutend, dafs die Ausgabe für 100 kg Phosphor-

säure, die denselben ermöglicht haben, reichlich gedeckt wird. Der Unterschied in der Anwendung von Präzipitat oder Superphosphat ist zu gering, als daſs man sagen könnte, das eine oder andere sei vorzuziehen. Der angewandte Boden enthält eine genügende Menge Kalk, um daraus schlieſsen zu können, daſs die lösliche Phosphorsäure rasch in dibasisches oder selbst dreibasisches, im Wasser unlösliches Phosphat umgewandelt wurde. Es ist unnütz, einem Boden, welcher mehr als $^1/_2$ g Phosphorsäure in seiner Zusammensetzung enthält, mehr als 100 kg dieses Körpers zuzuführen, denn dann ist der Mehrertrag zu gering, im Verhältnis zu den Kosten. Man führt sonst dem Boden einen Überschuſs an Phosphorsäure zu, der nicht verwertet werden kann.

Das hier Gesagte ist bei anderen normalen Düngerkulturen mit Ölkuchen, Guano etc. der Fall, aber nicht bei Kulturen, wie man sie leider heute so häufig trifft, wo nur stickstoffhaltige Dünger, wie salpetersaures Natron und schwefelsaures Ammoniak verwendet werden. In diesem Falle kann man dreist dem Boden 200 kg pro Hektar, und manchmal noch mehr Phosphorsäure zuführen. Die letztere ist gewissermaſsen ein Gegengift für die salpetersauren Salze, und wendet man dieselbe in reichlicher Menge an, so wird der geringere Zuckergehalt der Rüben, der von dem Mehrertrage der Ernte herrührt, weniger fühlbar. Auf diese Weise erzielt man ein gröſseres Gewicht der einzelnen Rüben und einen noch genügenden Zuckergehalt, während die Rüben, welche nur mit Salpeter oder Ammoniumsulfat gedüngt werden, gewöhnlich von so schlechter Qualität sind, daſs ihre Verarbeitung sich nicht verlohnt. Auſserdem vermeidet man noch, daſs der Boden ärmer an Phosphaten wird und die Cerealien, die auf die Rüben folgen, dann auch nur schlecht gedeihen, was sonst so häufig der Fall ist. (La Sucrerie Belge 1885. 314; Scheibl. N. Z. **14**. 301—2.)

7. Analytische Chemie.

G. Weis, *Zur Jodanalyse.* Im Anschlusse an seine frühere Mitteilung (S. 634) teilt der Vf. jetzt den Gang der quantitativen Bestimmung und Trennung von Jod, Brom und



Chlor mit. Sind Jod, Brom und Chlor als Säuren vorhanden, so müssen dieselben zu einfachen Verbindungen reduziert werden, was leicht durch Schwefelwasserstoff, Schwefelcalcium, unterschwefligsaures Natrium etc. geschehen kann. Sollten Jod, Brom und Chlor als Metalle oder als Verbindungen unter sich zugegen sein, so werden dieselben am einfachsten durch Zinkstaub in die leicht löslichen Zinkverbindungen übergeführt. Übrigens ist es nicht notwendig, daſs die einfachen Metallverbindungen in Wasser löslich sind, da auch die im Wasser unlöslichen leicht zersetzt werden, z. B. Kupferjodür. Wünschenswert sind neutrale Lösungen unter möglichstem Ausschlusse von Ammoniaksalzen. *c* und *d* (s. obige Figur) werden mit konzentrierter Jodkaliumlauge beschickt, wenn nötig, noch ein gleicher Apparat wie *d* zugefügt und in *b* die Lösung, resp. Substanz gegeben, indem man zu gleicher Zeit einen mäſsigen Luftstrom von *a* nach *e* durchstreichen läſst. Zu der Substanz in *b* giebt man in nicht zu groſsem Überschusse mäſsig konzentrierte neu-

trale schwefelsaure Eisenoxydlösung und erwärmt mit kleiner Flamme unter *b*, unter gleichzeitiger Wirkung des Luftstromes, allmählich zum Kochen; natürlich muſs der Apparat in allen Teilen gut schlieſsen.

Die Reaktion ist folgende:

$$(SO_4)_3Fe_2 + (JK)_2 = (FeSO_4)_2 + KSO_{42} + 2J.$$

Das Jod wird durch die Wasserdämpfe und den Luftstrom in das Jodkalium übergetrieben und gelöst, um mit unterschwefligsaurem Natrium titriert zu werden. Die Umsetzung geht rasch und glatt vor sich, es wird kein Brom mit übergerissen, wenn die Lösungen neutral sind.

Der Rückstand in *b* wird abgekühlt, zu gleicher Zeit werden die gereinigten und geleerten Apparate *c* und *d* mit verdünntem Ammoniak gefüllt. Nach Ingangsetzung des Luftstromes wird in *b* übermangansaures Kali in nicht zu groſsem Überschusse hinzugesetzt, und nachdem die Apparate gut zusammengefügt sind, *b* in einem Wasserbade auf 50—60° C. erwärmt. Nach kurzer Zeit beginnt die Bromentwicklung, und ist dieselbe gewöhnlich vor Ablauf einer Stunde beendigt. Das Brom kann durch Titration mit Silberlösung besser gewichtsanalytisch als Bromsilber bestimmt werden. Im Rückstande *b* könnte nun noch das Chlor gewichtsanalytisch festgestellt werden; da aber konzentrierte Laugen etc. lösend und verunreinigend auf Chlorsilber wirken, so berechnet man das Chlor aus der Differenz der Gesamtbestimmung von Jod, Brom und Chlor als Silbersalze. (Rep. anal. Chem. **5**. 238—39.)

M. Hönig, *Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf unterschwefligsaures Natron.* (Zur Berichtigung.) Unter Bezugnahme auf die unter dem vorstehenden Titel veröffentlichte Abhandlung von Gläser (**85**. 521) weist Vf. hin, daſs er und Zatzek (vergl. die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf einige Schwefelverbindungen, **83**. 702) nur die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf unterschwefligsaures Natrium in neutraler und alkalischer Lösung bloſs bei gewöhnlicher Temperatur studiert haben. (Monatsh. f. Chem. **6**. 492. Juni. Brünn.)

Arved Thomson, *Bodenlösliche Phosphorsäure.* Vf. hat unter Berücksichtigung der von Stutzer (**84**. 329) gegebenen Vorschriften eine Anzahl von Phosphaten verschiedenen Ursprunges untersucht, und schlieſst sich auf grund der gewonnenen Resultate den Stutzer'schen Ansichten an. Derselbe macht ferner den Vorschlag, in der Wahl der Siebvorrichtungen weiter vorzugehen, als bisher, d. h. statt eines Siebes von 0,5 mm Lochweite vielleicht Müllercylindergaze von bestimmten Nummern zu den Versuchen zu verwenden. Die letzteren wären in der Art anzustellen, daſs man die bodenlösliche Phosphorsäure in dem Teile des Untersuchungsmateriales bestimmt, der durch Müllercylindergaze von bekannter Nummer gegangen ist, nicht aber weiter durch die nächsten unteren Nummern hindurchgeht. Dieses Verfahren verdient besondere Beachtung bei Untersuchungen sehr fein gemahlener Knochenmehlsorten und fein präzipitierter Phosphate. (Chem. Ind. **8**. 205—6. Ökonom.-technol. Kabinet Dorpat.)

Thomas Turner, *Bestimmung des Kohlenstoffes in Eisen und Stahl.* (Chem. N. **52**. 15—17. 10. Juli.)

George S. Eyster, *Über ein Schema für die qualitative Ermittelung der Basen ohne Schwefelwasserstoff.* (Amer. Chem. Journ. **7**. 21—26.)

H. N. Morse, *Eine Methode zur Bestimmung des Wertes von Zinkstaub.* Vf. beschreibt einen Apparat, in welchem der aus dem Zinkstaub entwickelte Wasserstoff gemessen wird. (Amer. Chem. Journ. **7**. 52—57. Chem. Labor. John Hopkin's Univ.)

Diehl, *Zur Bestimmung des Mangans.* In einer Notiz (**83**. 649) hatte Vf. einer Bestimmung des Mangans neben Eisen gedacht, deren Vorzug darin bestand, daſs Eisen und Mangan nicht getrennt wurden, sondern beide zusammen als $Fe_2O_3 + MnO_2$ mittels Brom oder Wasserstoffsuperoxyd (welches mit Ammoniak keinen Niederschlag geben darf) gefällt, durch Glühen in $Mn_3O_4 + Fe_2O_3$ übergeführt und das Mangan nach Bestimmung des Eisens aus der Differenz ermittelt wurde. Die maſsanalytische Bestimmung des Mangans führt keineswegs rascher zum Ziele, als die gewichtsanalytische, auch scheint die Genauigkeit der Fällung als Superoxyd öfter angezweifelt zu werden. Zahlreich ausgeführte Analysen für den Verkauf von Manganlegierungen haben dem Vf. gezeigt, daſs nur die kohlensauren fixen Alkalien und organisch sauren Alkalien, die durch Oxydationsmittel alkalisch werden können (z. B. Rhodankalium, weshalb man Kupfer damit nicht ausfällen darf), ein zu hohes Resultat ergeben, weil Alkali in das Mangansuperoxyd eingeht, welches sich nicht auswaschen läſst. Dagegen sind Alkalien mit starken Mineralsäuren, sowie Ammonsalze unschädlich. Man hat bei Legierungen daher nur mittels Schwefelwasserstoff die Metalle abzuscheiden und kann in den meisten Fällen im Filtrat

das Mangan mit dem Eisen mittels Brom und Ammon fällen. (Die Anwesenheit von Zink bedingt eine Komplikation, indem Zink durch Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung ausgefällt werden muſs.) Die Bestimmung des Eisens in dem geglühten Niederschlage von $Mn_2O_3 + Fe_2O_3$ ist einfach und genau, besonders wenn man nach dem Lösen und Eindampfen in Salzsäure mit ausgekochtem Wasser aufnimmt und die Ausscheidung des Jods mit Jodkalium im Kohlensäurestrome vor sich gehen läſst. (Chem. Ind. 8. 206—207.)

W. Hampe, *Maſsanalytische Bestimmung des Mangans mittels Kaliumchlorat.* Das Prinzip besteht in der bereits bekannten Thatsache, daſs das Mangan aus seiner Lösung in starker Salpetersäure bei Siedehitze durch Kaliumchlorat als Superoxydhydrat gefällt wird ($KClO_3 + NHO_3 = KNO_3 + HClO_3$ und $2HClO_3 + Mn(NO_3)_2 = 2HNO_3 + MnO_2 + 2ClO_2$), welches man mit Ferroammoniumsulfatlösung und Chamäleon titriert ($MnO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2.3SO_4 + 2H_2O$). Auf Kosten der Chlorsäure finden noch einige andere Umsetzungen statt, aus denen aber zuletzt auch MnO_2 entsteht, wenn folgende Bedingungen erfüllt werden: Anwendung starker Salpetersäure von 1,42 spez. Gew. mit dem konstanten Siedepunkte von 123° C. und Zusatz des Kaliumchlorates portionenweise in Pausen. Schwefelsäure in gröſserer Menge wirkt störend, indem sich lösliches Manganoxydsulfat bildet, und muſs in solchem Falle die Säure durch salpetersauren Baryt entfernt werden; für Schwefelgehalte, wie sie im Eisen vorkommen, sind die Verluste nicht wahrnehmbar. Phosphorsäure schadet nur, wenn sie in relativ groſsen Mengen und in starker Konzentration zugegen ist. Salzsäure muſs vor Zusatz von Kaliumchlorat durch Kochen mit überschüssiger konzentrierter Salpetersäure entfernt werden. Von anwesenden Metallen beeinträchtigen Kupfer, Zink, Nickel und Zinn die Manganbestimmung nicht, dagegen Kobalt, Blei und Wismut, wenn sie in gröſserer Menge vorhanden sind, als das Mangan; ersteres läſst die Manganmenge um etwa 5 p. c. zu hoch finden, letztere beiden um 1—5 p. c. Es genügt aber, den ersten Niederschlag nach dem Abfiltrieren und Auswaschen nochmals in einem Gemische von Salpetersäure und Oxalsäure zu lösen und die Fällung mit Kaliumchlorat zu wiederholen.

Das Verfahren, z. B. bei Ferromanganen, ist nachstehendes: Auflösen von 1 g Ferromangan und Spiegel, von manganärmeren Produkten (Fluſseisen, Stahl etc.) 5—10 g und mehr in resp. 20, 50 oder 100 ccm Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. in einem Kölbchen von 300—500 ccm Inhalt und 14 cm langem Halse (bei Graphit zurücklassenden Carbureten Auflösen in der zwanzigfachen Menge Salpetersäure von 1,2 spez. Gew., Verdünnen, Filtrieren, Einkochen bis zum Entweichen dicker weiſser Dämpfe), Zusatz von Kaliumchlorat in kleinen Portionen und Pausen, bis intensiv grüne Dämpfe nicht mehr entweichen, Kochen fünf bis zehn Minuten, so daſs die ganze Fällung etwa fünfzehn Minuten dauert, Abkühlenlassen des Kölbchens, Verdünnen mit kaltem Wasser, Filtrieren durch ein gut anliegendes Filter aus bestem Papier (z. B. Nr. 594 von Schleicher und Schüll in Düren), völliges Auswachen des Kölbchens und Filters mit Wasser, Stellen des Trichters auf das zugehörige Kölbchen, Durchstechen des Filters, möglichstes Abspritzen des Niederschlages, Einflieſsenlassen auf die Ränder des Filters aus einer Bürette einige Kubikzentimeter von einer sauren Ferroammonsulfatlösung, bis alle Reste von Mangansuperoxyd vom Filter weggelöst sind, Zusatz von mehr gemessener Ferroammonsulfatlösung, Verschlieſsen des Kölbchens mit einem Ventil, Warmstellen bis zur völligen Lösung des Mangansuperoxydes, Titrieren mit Chamäleon (für manganreiche Proben und mindestens 1 g Einwage, Herstellung der Eisenlösung durch Abwägen von 71,4085 g Eisenammonsulfat, Auffüllen zu 1 l, nachdem vorher 50 ccm Schwefelsäure zugesetzt worden, wo dann 1 ccm 0,005 Mangan entspricht und eine gleichwertige Chamäleonlösung 5,75475 g reine Krystalle von $KMnO_4$ erfordert; Titration des Chamäleons, welches wieder zum Titrieren der Eisenlösung dient, mittels krystallisierter Oxalsäure, deren Gehalt an chemisch reiner Substanz ein für allemal mittels sublimierter wasserfreier Oxalsäure festgestellt ist). Von einer Chamäleonlösung der angegebenen Stärke oxydieren 100 ccm 0,81916 g Oxalsäure ($H_2C_2O_4$) = 1,14689 g $H_2C_2O_4 + 2H_2O$. Für manganarmes Probegut sind Lösungen von ein Fünftel oder ein Zehntel obiger Stärke zweckmäſsiger, eine bis zwei Proben lassen sich in drei Stunden bequem ausführen, sechs Proben in sechs Stunden. (Die Richtigkeit der Methode wird ziffernmäſsig dargethan und eine Vergleichung des Verfahrens mit anderen Methoden, von Pattinson, Volhard, Kent, Macintosh, Holthof, Ledebur, Meinicke, Wolff, vorgenommen, welche der Hampe'schen hinsichtlich der Genauigkeit und raschen Ausführung nachstehen.)

Die Kaliumchloratmethode kann auch Anwendung auf die Bestimmung des Mangans im käuflichen Kupfer, Nickel, Kobalt und in deren Legierungen unter einander und mit Zink, Zinn etc. finden, wobei die Manipulationen dieselben sind, wie bei Eisenmanganen, nur muſs man, wenn, wie bei einigen Nickelsorten, in Salpetersäure unlöslicher Kohlenstoff zurückbleibt, denselben abfiltrieren, das Filtrat stark eindampfen, dann mit Kalium-

chlorat fällen, ohne daſs ein Abfiltrieren von Zinnoxyd nötig ist. Von der Mitfällung anderer Metalle war bereits oben die Rede.

Auch als Trennungsmittel leistet die Chloratreaktion in manchen Fällen gute Dienste, z. B. bei der Analyse von manganhaltigen Handelskupfern. Man löst in Salpetersäure, dampft zur Trockne, nimmt mit Salpetersäure wieder auf, filtriert etwaiges Zinnoxyd ab, dampft das Filtrat bis zur genügenden Konzentraktion ein, fällt das Mangan durch Kaliumchlorat, dampft das Filtrat mit Schwefelsäure zur Trockne bis zu einem kleinen Überschusse freier Schwefelsäure, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtriert vorhandenes Bleisulfat ab, versetzt das Filtrat mit 20 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew., scheidet durch Elektrolyse das Kupfer ab und bestimmt noch die im Mangansuperoxyd enthaltenen kleinen Kupfermengen nach der Titration desselben.

Hüttenprodukte, Mineralien etc. lassen sich ebenfalls nach diesen Methoden behandeln, ohne weiteres alle in Salpetersäure löslichen Erze, wie Carbonate etc.; ein beim Lösen von Brauneisensteinen zuweilen bleibender Rückstand von Mangansuperoxyd läſst sich durch einige Krystalle von Oxalsäure, die nicht weiter schadet, in Lösung bringen. Waren Salzsäure oder Königswasser zum Lösen der Substanz angewandt, so kocht man wiederholt mit Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. zur Entfernung aller Salzsäure ein. Schwefelsäure muſs durch salpetersauren Baryt entfernt werden. Unlösliche Silikate werden mit Salzsäure und Flufssäure behandelt, zur Trockne verdampft, der Rückstand bis etwas über 100° erhitzt, mit Salzsäure aufgenommen und diese durch wiederholtes Eindampfen mit starker Salpetersäure beseitigt. (B.- u. H.-Ztg. **44**. 328—30.)

Paul Charpentier, *Über eine neue Methode der Maſsanalyse zur Untersuchung des Braunsteins.* Der hierzu dienende Apparat besteht aus einem kleinen Ballon *A* mit doppelt durchbohrtem Kork. Dieser trägt eine während des Versuchs geschlossene Röhre, durch welche man nach der Operation und nach dem Abkühlen einen Luftstrom saugen kann, welcher die letzten Spuren Chlor in die Absorptionsflüssigkeit bringt. In der zweiten Durchbohrung steckt ein sehr kurzes Rohr, welches in einen zweiten, mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossenen Ballon *B* reicht; dieser ist leer, aber von kaltem Wasser umgeben; endlich kommuniziert derselbe durch eine Sicherheitsröhre mit einem dritten Ballon *C* oder einem Kugelrohr zum Fixieren des Chlors.

Der Vf. giebt nun zunächst eine Zusammenstellung der Reaktionen, auf welche sich diese neue Methode gründet, und derjenigen, welche er bereits vor fünfzehn Jahren zu alkalimetrischen und acidimetrischen Versuchen, zur Bestimmung des Eisens und Silbers, sowie zur Bestimmung des Stickstoffes und des Quecksilbers mittels der alkalischen Sulfocyanide angegeben hat.

(1) $3KC_2NS_2 + Fe_2O_3 3SO_3 = Fe_2(C_2NS_2)_3 + 3KOSO_3$

(2) $Fe_2(C_2NS_2)_3 + 3KOHO = Fe_2O_3 + 3KC_2NS_2 + 3HO$

(3) $KOHO + Fe_2O_3 + 4SO_3HO = KOSO_3 + 5HO + Fe_2O_3 3SO_3$

(4) $Fe_2O_3 3SO_3 + 3KC_2NS_2 = Fe_2(C_2NS_2)_3 + 3KOSO_3$

(5) $\left.\begin{array}{l} AgONO_5 + 2(Fe_2O_3 3NO_5) + KC_2NS_2 \\ = AgC_2NS_2 + KONO_5 + 2(Fe_2O_3 3NO_5) \end{array}\right\}$

(6) $Fe_2O_3 3NO_5 + 3KC_2NS_2 = Fe_2(C_2NS_2)_3 + 3KONO_5$

(7) $6(FeOSO_3 + 7HO) + 3Cl = Fe_2Cl_3 + 2(Fe_2O_3 3SO_3) + 42HO.$

Die Methode gestattet nun eine zweifache Anwendung: durch Überoxydation des Eisens oder durch Bestimmung des Silbers. In beiden Fällen setzt man den Gebrauch des Sulfocyankaliums voraus.

Erste Methode. Hierzu dienen die Reaktionen 1, 2 und 7. Die Bürette ist in Zehntelkubikzentimeter geteilt; man bereitete eine titrierte Kalilösung von der ein Teilstrich der Rürette einer Fällung von 0,005 g Eisen entspricht. Zu diesem Zwecke löst man 150 g reines kaustisches Kali in 1 l destilliertem Wasser. Man behandelt nun in dem Ballon *A* 1 g Mangandioxyd mit Salzsäure auf gewöhnliche Weise; ist das Dioxyd rein, so muſs es 0,816 g Chlor entwickeln, welche bei 0° und 760 mm 0,2574 l einnehmen. Im Ballon *B* kondensieren sich die etwa mit fortgerissenen Salzsäuredämpfe. Das Chlor wird in *C* absorbiert, welchen man zu diesem Zwecke mit 1 l Wasser füllt, in welchem man 10 g reines Ferrosulfat löst. Die Rechnung ergiebt, daſs das aus 1 g reinem Mangandioxyd entwickelte Chlor 6,391 g Sulfat überoxydieren kann.

Ist die Reaktion vollendet, und das Chlor aus dem Ballon *A* und *B* vertrieben, so setzt man zu der Eisenlösung eine kleine Menge Chlorammonium und dann Sulfocyankalium. Es tritt die bekannte blutrote Färbung ein. Hierauf titriert man mit der Kalilösung bis zur Entfärbung. Die Zahl *N* der Teilstriche giebt ohne weiteres das Volum des aus 1 g Dioxyd entwickelten Chlors in Kubikzentimetern an. Man hat nun eine Tafel

mit zwei Kolumnen, von denen die erste die Werte von N und die zweite die entsprechenden chlorometrischen Grade D enthält.

N.	D.	N.	D.
258	100,12°	257,7	100°
129	50,06	128,85	50
0	0,00	0,00	0

Zweite Methode. Hierzu benutzt man die Reaktionen 5 und 6. Bekanntlich ist das Gewicht des reinen Mangansuperoxydes, welches nötig ist, um 1 l Chlor bei 0° und 760 mm zu entwickeln, genau $= 3{,}17 \times \frac{43{,}5}{35{,}5} = 3{,}884$ g. Man wendet deshalb 3,884 g Dioxyd an und fängt das Chlor in einen Liter Wasser auf, welches 15,180 g reines, krystallisiertes Silbernitrat gelöst enthält. Hierauf setzt man einen Tropfen Ferrinitrat hinzu und läfst dann eine titrierte Sulfocyankaliumlösung zufliefsen, welche so bereitet ist, dafs 500 Teilstriche 15,180 g Silbernitrat fällen. War das Dioxyd rein, so ist alles Silber durch das Chlor gefällt worden. Ein einziger Tropfen mehr bringt dann sofort die rote Färbung hervor. Hat das Dioxyd kein Chlor entwickelt, so mufs man 500 ccm zusetzen, bevor die Färbung auftritt. Der Nullpunkt der Bürette entspricht also dem chlorometrischen Grade 100. Die Zahl n der Teilstriche, welche wirklich verbraucht wurden, giebt demnach unmittelbar den chlorometrischen Grad an, nach der Tabelle:

n	Grad d
0	100°
250	50°
500	0°

Die Werte d, welche angeben, wieviel Hundertstel Liter Chlor entwickelt worden sind, geben zugleich die Prozente reines Mangandioxyd an, welche der Braunstein enthält.

Diese beiden Methoden sind sehr rasch und sicher. Der Hauptvorteil liegt in der hohen Empfindlichkeit der Reaktion (1), welche derart ist, dafs man damit noch $\frac{1}{3\,000\,000}$ Eisen nachweisen kann. (C. r. **101**. 316—18. [27.*] Juli.)

8. Technische Chemie.

Th. Schlösing, *Zur Magnesiaindustrie.* Vor einigen Jahren hat der Vf. entwickelt, wie man auf billige Weise die Magnesia aus dem Meerwasser gewinnen könne: man fällt sie durch Kalk, läfst 24 Stunden stehen, dekantiert vom Bodensatz und bringt letzteren in Gruben, deren Boden aus Sand besteht; hierdurch läuft das überschüssige Wasser ab und die Magnesia trocknet ein. Man erhält schliefslich das Magnesiahydrat in Form von harten, mehrere Centimeter dicken Krusten, welche infolge der Eintrocknung viele Risse zeigen. Dieses Hydrat enthält eine gewisse Menge Kochsalz, welche bis 8 p. c. betragen kann. Dasselbe läfst sich indessen vollständig beseitigen, wenn man die Krusten zwei bis drei Tage lang in weiches Wasser bringt und während dieser Zeit letzteres mehrfach erneuert.

Es wäre sehr erwünscht, die Magnesia zur Fabrikation feuerfester Ziegel verwenden zu können, welche in der Metallurgie ohne Zweifel vielfache Verwendung finden würden. Der Vf. kommt deshalb auf diesen Gegenstand nochmals zurück, indem er einige Mittel vorschlägt, um eine solche Industrie ins Leben zu rufen.

Wird die aus dem Meerwasser gewonnene Magnesia zur Rotglut erhitzt, so verliert sie ihr Wasser, ebenso wie ihren Zusammenhang; in der Weifsglühhitze schwindet sie bedeutend. Wägt man 1 Vol. Magnesia, welche bei Rotglühhitze kalziniert war und dann dasselbe Volum mit bei Weifsglut kalzinierter Magnesia, so verhalten sich die Gewichte wie 1 : 2,25. Dieses Schwinden erfolgt in sehr kurzer Zeit: einige Stücke Magnesiahydrat, welche man in einem Platintiegel mittels eines Gaslötrohres nur zwei Minuten zur Weifsglut erhitzte, hatten nach dieser Zeit das Maximum ihrer Zusammenziehung erreicht, indem sich ihr Volum durch fortgesetztes Glühen nicht mehr verminderte.

Durch diese Zusammenziehung erlangt die Magnesia eine grofse Härte, und wenn man sie zu Pulver zerstöfst, so erhält man einen Sand, welcher sich ohne Zusatz eines Bindemittels nicht formen läfst. Dieser Sand kann bei der Ziegelfabrikation die Rolle solcher Substanzen spielen, welche man zur Entfettung benutzt. Man müfste ihn zu diesem Zwecke mit einer plastischen Masse mischen. Als solche empfiehlt sich Magnesiahydrat, welches zur Rotglut erhitzt worden ist. Dasselbe besitzt die Eigenschaft, sich durch

Druck formen zu lassen, und giebt nach dem Mischen mit Magnesiasand eine plastische Masse, welche in starkem Feuer eine grofse Festigkeit erlangt. Stellt man demnach ein Gemenge von Magnesiasand und geglühter Magnesia her, und setzt dasselbe in einer gufseisernen Form einer starken Pressung aus, so läfst sich daraus ein Körper formen, welcher schon eine ziemlich grofse Festigkeit besitzt. So zubereitete Ziegel lassen sich gut und sicher in einen Ofen einsetzen und darin zur Weifsglut erhitzen, wodurch sie auf den Härtegrad gebracht werden können, der nötig ist, wenn sie als Baumaterial dienen sollen.

Das Gewichtsverhältnis zweier Arten von Magnesia kann bedeutend variieren. Der Vf. erhielt sehr gute Resultate, indem er vier Gewichtsteile Magnesiasand mit einem Gewichtsteile geglühter Magnesia oder, was auf dasselbe herauskommt, 2 Vol. des ersteren mit 1 Vol. des letzteren mischte.

Ein Druck von etwa 10 000 kg auf 1 qdm genügt vollständig, um dem Rohziegel den gewünschten Zusammenhang zu geben. Hält man die angegebenen Verhältnisse ein, so ist das Schwinden im Ofenfeuer fast gleich Null. Nach dem Brennen bleiben die Ziegel sehr porös, und dies macht sie besonders gut für Konstruktionen geeignet, welche grofsen Temperaturdifferenzen ausgesetzt sind.

H. Sainte-Claire Deville hat gezeigt, dafs die wasserfreie Magnesia eine aufserordentlich hydraulische Substanz ist; man könnte diese Eigenschaft benutzen, um sehr feste Rohziegel herzustellen, ohne sie einem grofsen Drucke zu unterwerfen. Befeuchtet man die obige Mischung von Magnesiasand und Magnesia mit 12—14 p. c. Wasser und streicht sie in eine Form, so erhält man nach 24 Stunden einen Ziegel von grofser Härte. Allein derartige Ziegel würden im Brennofen eine Beschädigung erleiden, indem das Hydratwasser, welches sie in der Kälte härtet, entweicht.

Schliefslich macht der Vf. noch Angaben über die Einrichtung eines zum Brennen der Magnesiaziegel geeigneten Ofens. (C. r. **101**. 131. [13.*] Juli.)

Blount, *Über die Ursachen der Decrepitation von sogen. explosiven Pyriten.* Der Vf. schliefst aus seinen Versuchen, dafs die Decrepitationen durch die Gegenwart von Kohlensäure und gröfseren Mengen von Feuchtigkeit verursacht werden. Die Kohlensäure ist unter hohem Drucke eingeschlossen, welcher möglichenfalls genügt, um sie zu verflüssigen. Die gewöhnliche Temperatur, bei welcher die Pyrite zu decrepitieren beginnen, liegt zwischen 30 und 35°. (Chem. N. **52**. 7. 3. Juli. [18. Juni.] London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **47**. 593—97. August.)

Ad. Carnot und **P. M. Proromont**, *Neue Methode zur Bestimmung des Kadmiums.* Wenn man eine neutrale Lösung eines Kadmiumsalzes mit einer gewissen Menge Dinatriumphosphat versetzt, so bildet sich ein flockiger Niederschlag von Kadmiumphosphat. Dieses Salz verwandelt sich leicht durch Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak in ein krystallinisches Produkt, welches dem Aussehen nach an Anthracen oder an Naphtalin erinnert und welches sich aus der siedenden Lösung rasch in dünnen, weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen absetzt. Im Vakuum oder bei etwa 40° getrocknet, entspricht die Zusammensetzung des Salzes der Formel eines Ammoniumkadmiumphosphats, $PO_5 . 2CdO . NH_4O + 2HO$. Durch Glühen zersetzt es sich unter Verlust von Ammoniak zu einem Pyrophosphat $PO_5 . 2CdO$.

Schon vor längerer Zeit hat H. Tamm versucht, diese Art der Fällung zur Bestimmung des Zinks zu benutzen, und dies veranlafste die Vff., die Reaktion auch zur Bestimmung des Kadmiums zu verwenden; da das Kadmiumoxyd mit den Alkalien weniger leicht, als das Zinkoxyd salzartige Verbindungen giebt, so konnte man hoffen, ein besseres Resultat zu erhalten, als Tamm mit dem Zink.

Zur Fällung benutzen die Vff. das Phosphorsalz. Es ist vorteilhaft, eine reichliche Menge von Chlorammonium der Lösung zuzusetzen, wodurch die Reaktion erleichtert wird. Vernachläfsigt man diese Vorsicht, so kann etwas Kadmium in Lösung bleiben. Das Phosphorsalz mufs im Überschufs zugesetzt werden. Folgendes Verfahren gab die besten Resultate.

Zu 26 ccm einer Lösung, welche 19,840 g Kadmium im Liter enthält, werden 25 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Chlorammonium hinzugefügt, das Ganze zum Sieden erhitzt und mit 50 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Phosphorsalz versetzt, welche man zuvor auf etwa 60° erwärmt. Unter diesen Bedingungen verwandelt sich der flockige Niederschlag, welcher zuerst entsteht, in weniger als zwei Minuten in ammoniakalisches Phosphat. Man läfst einige Augenblicke sieden und dann erkalten. Den Niederschlag mischt man auf dem Filter mit kaltem Wasser, was wegen seines krystallinischen Zustandes sehr leicht geschieht, und trocknet schliefslich bei 100°. Die perlmutterglänzenden Krystallblättchen lassen sich aufserordentlich leicht vom Filter trennen und so vollständig, dafs es beinahe überflüssig ist, das letztere einzuäschern. Durch Glühen im Platintiegel erhält man einen glänzendweifsen, wenig hygroskopischen und durchaus nicht flüchtigen

Rückstand von Kadmiumpyrophosphat. 100 Teile enthalten 56,2819 Cd. Das Salz schmilzt in lebhafter Rotglut, doch ist es nicht nötig, die Temperatur so hoch zu steigern, um ein Anhaften am Platintiegel zu verhindern.

Die Resultate sind sehr genau, doch ist die Gegenwart von Natriumacetat und noch mehr von Ammoniumacetat zu vermeiden; bei Gegenwart von freier Essigsäure wird das Resultat ungenau und zwar umsomehr, je mehr Essigsäure vorhanden ist.

Die Vff. sind damit beschäftigt, das ammoniakalische Pyrophosphat und m-Phosphat darzustellen und beabsichtigen ferner die Einwirkung der alkalischen Arseniate bei Gegenwart von Ammoniak zu studieren, in der Absicht, eine Methode zur Trennung des Kadmiums von einigen anderen Metalloxyden auszuarbeiten. (C. r. **101**. 59—62. [6.*] Juli.)

A. Hansen, *Die Farbstoffe der Blüten.* (Verhandl. der physik.-med. Gesellsch. zu Würzburg. N. F. **18**. Nr. 7; Biolog. Centralbl. **5**. 197—99.)

C. Engler, *Beiträge zur Kenntnis der Staubexplosionen.* Aus Veranlassung wiederholter, in den Rufsfabriken des badischen Schwarzwaldes vorgekommener Explosionen ist Vf. von der badischen Regierung beauftragt worden, Untersuchungen über die Ursachen dieser Explosionen anzustellen. Diese Explosionen konnten veranlafst sein durch Entzündung einer Mischung von 1. brennbaren Gasen mit Luft, oder 2. feinen Kohlen-, resp. Rufsteilchen mit Luft, und 3. von brennbaren Gasen und Rufsteilchen gleichzeitig mit Luft. Bei der dem Vf. gestellten Frage war ganz besonders zu untersuchen, ob an sich verbrennliche, mit Luft gemischte Staubteilchen, auch wenn sie durch Erhitzung keine Gase zu bilden im stande sind, explosionsartig verbrennen können. Als Versuchsmaterialien wurde Rufs und feinst gepulverte und gebeutelte, gut getrocknete Holzkohle gewählt. Die bei den meisten der Versuche benutzten Apparate bildeten eine Vereinfachung des Weber'schen und sind in der Abhandlung genau beschrieben.

Beim Zerstäuben von gewöhnlichem Rufs in den beiden vom Vf. verwendeten Apparaten und bei versuchter Zündung sowohl mit der Gasflamme, als auch mit dem Induktionsfunken war trotz vielfacher Wiederholungen mit den verschiedensten Rufssorten nicht einmal eine sich fortpflanzende Zündung in der dicken Rufswolke, geschweige denn eine explosionsartige Wirkung zu beobachten. Da gewöhnlicher Rufs infolge eines Gehaltes an empyreumatischen und thonigen Bestandteilen in eine ganz feinstaubige Wolke sich nicht zerstäuben liefs, vielmehr immer in mehr oder weniger flockigen Konglomeraten suspendiert erschien, wurden die Versuche mit ausgeglühtem Rufs sowohl, als auch mit Rufs, der durch Waschen mit Petroleumäther, Alkohol und Kalilauge und nachheriges scharfes Trocken ganz besonders gereinigt war, wiederholt. In beiden Fällen war jedoch, abgesehen von Erglühen der nächstgelegenen Partikelchen, von einer Übertragung der Zündung durch die Masse nichts zu bemerken. Die darauf vorgenommenen Versuche mit Holzkohle gaben ebenfalls in keinem einzigen Falle eine Übertragung der Zündung durch die Masse, geschweige denn eine Explosion. Dagegen zeigte zerstäubtes Mehl, wenigstens bei Zündung mit der Gasflamme kräftige Entflammung. Auch in Luft suspendierter staubfreier Schwefel ergab Entflammung, und mit fein verteiltem Naphtalin, besonders aber mit Kolophoniumpulver traten explosionsartige Wirkungen ein.

Selbst als Kienrufs und feinster Lampenrufs in ungereinigtem und gereinigtem Zustande unter Erwärmung auf 100°, teils sogar auf 300° verwendet wurden, trat keinerlei Fortpflanzung des durchschlagenden Funkens oder der eingeführten Gasflamme in der erzeugten Rufswolke ein und ganz das gleiche Resultat wurde auch mit Holzkohlenpulver erhalten.

Beim Vergleich der Stoffe, welche keine Explosionen und Fortpflanzung der Zündung ergaben, mit denjenigen, welche solche zeigen, bemerkt man, dafs unter den letzteren nur solche sind, welche beim Erhitzen brennbare Verdunstungs- oder Zersetzungsgase entwickeln, woraus vorerst der Schlufs gezogen werden mufs, dafs Substanzen, welche diese letztere Erscheinung nicht zeigen, wie Rufs und Holzkohle, mit Luft weder eine Flamme übertragen noch auch explosionsartige Verbrennung geben können, eine Bestätigung der von Hilt (Ztschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1885. 300) ausgesprochenen Ansicht, dafs die explosionsartigen Erscheinungen mit Steinkohlenpulver in erster Reihe auf die durch Erhitzen derselben entwickelten Kohlenwasserstoffe zurückzuführen sind.

Da eine rasch sich fortpflanzende, bis zur Explosion sich steigernde Entflammung in den Rufsöfen auch noch durch gleichzeitige Vermischung von Kohlen- resp. Rufsteilchen und brennbaren Gasen mit Luft veranlafst sein konnte, wurde endlich noch eine Versuchsreihe über das Verhalten solcher Mischungen gegenüber den zündenden Induktionsfunken, sowie durch Einführung eines Gasflämmchens, ausgeführt. Zunächst wurde Leuchtgas und feinstgepulverte Holzkohle verwendet. Das Resultat war:

Luft mit 12,3	Volumproz.	Leuchtgas	und Kohlenstaub	gab Explosion
Luft mit 10,2	„	„	„	„
Luft mit 9	„	„	„	„
Luft mit 8	„	„	„	„
Luft mit 7	„	„	„	gab rasche Entzündung durch die ganze Masse
Luft mit 5,5	„	„	„	desgl.
Luft mit 3,5	„	„	„	desgl.
Luft mit 2,4	„	„	„	gab keine Entzündung.

Hält man diese Resultate mit den von A. WAGNER und dem Vf. über die Explosion von Gemischen von Leuchtgas mit Luft erhaltenen zusammen, so kommt man zu dem Schlusse, daſs eine Luft, welche so wenig Leuchtgas enthält, daſs sie für sich allein nicht entflammen kann, noch rasche, ja sogar explosionsartige Wirkungen zeigt, wenn in dem Gasgemische noch feiner Holzkohlenstaub suspendiert ist. Auch ein Gemisch von 2,5 Volumprozent Sumpfgas mit Luft und Holzkohlenstaub zeigte noch Entzündung durch die ganze Masse, also schwache Explosion, während eine Luftmischung mit 3—4 Volumprozent Sumpfgas allein gar keine, und erst mit 5,5—6 Volumproz. schwache Explosionserscheinung ergab. (Chem. Ind. **8**. 171—73. Chem.-techn. Labor. Polytechnik. Karlsruhe.)

Kleine Mitteilungen.

Über die Entzündung vegetabilischer Stoffe durch Salpetersäure, von R. HAASS. Ein unlängst auf einer braunschweigischen Eisenbahnstation vorgekommener Fall, wobei die Strohumhüllung eines mit gewöhnlicher Salpetersäure (Scheidewasser) von 36° B. gefüllten Glasballons angeblich durch Aussickern des Inhaltes in Brand geraten war, und worüber, im Hinblick auf die eventuell abzuändernden Verpackungsvorschriften des Betriebsreglements, auf Anregung des Reichseisenbahnamtes von der badischen Eisenbahnverwaltung ein Gutachten des chemisch-technischen Laboratoriums des Polytechnikums in Karlsruhe verlangt wurde, bot dem Vf. Veranlassung, seine früheren Versuche (Bl. 291) über diesen Gegenstand wieder aufzunehmen und fortzusetzen.

Die neuen Versuche bestätigen seine schon damals ausgesprochene Vermutung, daſs ein spez. Gewicht von 1,395 (entspr. 42° B.) noch nicht als die untere Grenze für die Möglichkeit einer Entzündung zu betrachten ist, sie führten nicht bloſs zu einer Bejahung der Feuergefährlichkeit für die in Frage stehende Säure von 36° B., sondern ergaben in weiterem Verfolge noch die bedenkliche Thatsache, daſs selbst für noch erheblich schwächere Säuren, mindestens bis herab zu 29° B., beim Zusammentreffen derselben mit trocknem Verpackungsmateriale die Bedingungen zu einer Selbstentzündung gegeben sind.

Die Ausführung der Versuche geschah teils, wie im früheren Falle, in Holzkisten, teils, um den Verhältnissen des vorliegenden Falles noch näher zu kommen, in geflochtenen Weidenkörben, kleinster Sorte, wie sie zur Versendung von Säuren dienen. Diese ca. 10—12 l Rauminhalt besitzenden Behälter wurden nun für jeden einzelnen Fall mit Verpackungsmaterial, bestehend bald aus Heu, bald aus Stroh, gefüllt und ziemlich dicht bis oben voll gestopft, dann wurde dieser Inhalt durch successives Aufgieſsen mit den betreffenden Salpetersäuresorten, selbst dargestellt ad hoc aus gewöhnlichem Scheidewasser durch entsprechendes Vermischen mit Wasser, getränkt, das Ganze noch etwas zusammengepreſst, so daſs ein dichtes und lückenloses Aufeinanderliegen des Materiales gesichert war, und schlieſslich ein mit Steinen beschwerter Holzdeckel aufgesetzt.

Die Versuche fanden, wie im früheren Falle, im Freien und bei dem verhältnismäſsig warmen Wetter der letzten Aprilhälfte statt. Von einem Umgeben des Versuchsbehälters mit einer weiteren Kiste zum Schutze gegen äuſsere Abkühlung wurde bei den vorliegenden Versuchen absichtlich Abstand genommen, dagegen in höherem Maſse wie früher dafür gesorgt, daſs das zu den Experimenten verwendete Verpackungsmaterial vorher mehrere Stunden an Luft und Sonne gleichmäſsig ausgetrocknet worden war.

In folgender Tabelle sind die Resultate der einzelnen Versuche zusammengestellt.

Versuch Nr.	Salpetersäure-Konzentration in Baumé-Graden	Salpetersäure-Konzentration entspr. spez. Gew. b. 17° C. n. Gerlach	Packmaterial bestehend aus [1]	Art des Behälters	Rauminhalt des Behälters circa	Zeitraum vom Tränken mit Säure bis zur Entflammung
1	41° =	1,388	Stroh A	Kiste	3 Liter	45 Minuten
2	„	„	Seegras	„	„	35 „
3	36	1,325	Heu	„	12 „	40 „
4	„	„	Stroh A	„	„	50 „
5	35	1,313	Heu	„	„	36 „
6	„	„	Stroh A	„	15 „	$2^1/_2$ Stunde
7	34	1,301	„	„	12 „	keine Entzündung [2]
8	33	1,290	„	Korb	20 „	
9	„	„	Stroh B	Kiste	15 „	$1^3/_4$ Stunde
10	32	1,279	Heu	„	12 „	45 Minuten
11	„	„	Stroh B	„	15 „	$3^1/_4$ Stunde
12	31	1,268	Heu	„	„	1 Stunde
13	„	„	„	Korb	20 „	55 Minuten
14	„	„	Stroh B	Kiste	15 „	keine Entzündung [2]
15	„	„	„	Korb	20 „	
16	30	1,257	Heu	Kiste	„	$1^1/_2$ Stunde
17	„	„	Stroh A	Korb	„	keine Entzündung [2]
18	29	1,246	Heu	Kiste	15 „	$2^1/_4$ Stunde
19	„	„	Stroh B	„	12 „	
20	„	„	„	Korb	20 „	
21	28	1,236	Heu	Kiste	12 „	keine Entzündung [2]
22	„	„	„	„	15 „	
23	„	„	„	Korb	29 „	

[1] Dasselbe wurde vor jedem Versuche in oben angegebener Weise getrocknet. Stroh A war eine aus gröberen, Stroh B aus mehr zerfaserten Halmen bestehende Sorte.

[2] Es kam hierbei nur zu starker Erhitzung und Dampfentwicklung, aber nicht mehr zum Glühen und zur Entflammung.

(Schluſs folgt.)

Inhalt: Bamberger, E., und S. C. Hooker, Reten 705. — Berthelot und André, Die Oxalsäure in der Vegetation 709. — Blount, Ursachen der Decrepitation von sogen. explosiven Pyriten 717. — Carnot, Ad., und P. M. Proromont, Bestimm. des Kadmiums 717. — Cazeneuve, P., und G. Lienesier, Einw. von Pyrogallol auf Eisen- und Kupfersalze 706. — Charpentier, P., Maſsanalyt. Bestimm. d. Braunsteines 715. — Diehl, Bestimmung des Mangans 713. — Engler, C., Staubexplosionen 718. — Eyster, G. S., Qualit. Ermittelung der Basen ohne Schwefelwasserstoff 713. — Haass, R., Entzündung vegetabil. Stoffe durch Salpetersäure 719. — Hampe, W., Bestimm. des Mangans 714. — Hansen, A., Farbstoffe der Blüten 718. — Hönig, M., Einwirk. von Kaliumpermangat auf unterschweflige. Natron 713. — Keller, P., Derivate des Kyanmethins 705. — Ladureau, Die Zuckerrüben und Phosphate 711. — Morse, H. N., Best. des Wertes von Zinkstaub 713. — Schlösing, Ph., Zur Magnesiaindustrie 716. — Thomson, A., Bodenlösl. Phosphorsäure 713. — Troschke, Anbauversuche mit Sorghum saccharatum 711. — Turner, Th., Bestimm. von Kohlenstoff in Eisen und Stahl 713. — Weis, G., Zur Jodanalyse 712.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 8 ist soeben zur Ausgabe gelangt.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Hierzu eine litterarische Beilage von **C. W. Kreidel's** Verlag in Wiesbaden.

№ 39. **Chemisches** 30. Septemb. 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1—2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Notizen von A. Gawalovski.

Briefliche Mitteilung.

1. *Krystallisiertes Ammonmagnesiumphosphat.* Löst man präzipitiertes krystallinisches Ammonmagnesiumphosphat in Essigsäure, jedoch so, dafs ersteres vorwaltend bleibt, so krystallisiert besonders an den Wandungen des Gefäfses und an der Oberfläche der trüblichen Lösung ein Salz, bestehend aus: 29,33 Phosphorsäure, 20,52 Magnesia, 6,15 Ammoniumoxydhydrat und 44,00 Krystallwasser heraus, entsprechend der empirischen Formel $5\,MgO.NH_4O.2\,PO_5 + 24\,HO$. Es sind hier 6 Äq. Basis und 2 Äq. Phosphorsäure vorhanden, also analog der Theorie ein dreibasisch phosphorsaures Salz. Dubliert man die Äquivalente der gewöhnlichen phosphorsauren Ammoniakmagnesia (= $2\,MgO.NH_4O.PO_5 + 12\,HO$), so erhält man $4\,MgO.2\,NH_4O.2\,PO_5 + 24\,HO$. Es ist sonach dieses neue Ammonmagnesiumphosphat von dem ersteren durch den Ersatz eines Äquivalentes Ammon durch ein Äquivalent Magnesia unterschieden. Die Krystalle sind wohl ausgebildet und ermöglichen die Kanten- und Winkelmessung am Goniometer.

Meines Wissens, wenigstens so weit die in meinem Besitze befindliche und mir zur Verfügung stehende Litteratur ausweist, ist ein Ammonmagnesiaphosphat dieser Konstitution noch nicht bekannt.

2. *Schwefelsaure Thonerde (konzentrierter Alaun) in tadellos ausgebildeten Oktaedern*, ohne jedwede Bildung von Zwillingskrystallen, erzielt man, wenn frisch gefälltes, vollständig ausgewaschenes Thonerdehydrat unvollständig in Schwefelsäure gelöst und mehrere Monate der Ruhe überlassen wird.

In dem überschüssigen Thonerdebrei krystallisieren die denkbar regelmäfsigsten Oktaeder heraus, welche, mit kaltem Wasser abgespült, aus 32,405 Schwefelsäure, 16,747 Thonerde und 50,848 Wasser bestehen, sonach der empirischen Formel $Al_2O_3.3SO_3 + 17\,HO$ entsprechen.

Brünn, 12. Sept. 1885.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

K. Olszewski, *Über den Gebrauch des siedenden Sauerstoffes, Stickstoffes, Kohlenoxydes, sowie der atmosphärischen Luft als Kältemittel.* (Zur Wahrung der Priorität.) Vf. bediente sich eines nach denselben Grundsätzen, wie sie von Prof. v. WROBLEWSKI angegeben werden, zusammengestellten Apparates zur Erhaltung sehr niedriger Temperaturen, indem er durch Anbringung einer unten zugeschmolzenen, sehr dünnwandigen Glasröhre innerhalb der gröfseren dickwandigen den Einfluſs des die Röhre umgebenden flüssigen Äthylens auf den verflüssigten Sauerstoff gröfstenteils eliminierte, und dadurch im stande war, den flüssigen Sauerstoff durch längere Zeit unter atmosphärischem Drucke und selbst im Vakuum zu erhalten (**84.** 307.) Es gelang, durch Herabsetzung des auf das verdunstende Äthylen wirkenden Druckes auf 9,8 mm Quecksilberdruck, dessen Temperatur bis auf —150,4° herabzusetzen, und dadurch alle sogen. vollkommenen Gase, mit Ausnahme des Wasserstoffes, im statischen Zustande zu verflüssigen (**84.** 660.) Vf. giebt eine kurze Rekapitulation der von ihm publizierten Abhandlungen über Verflüssigung der Gase.

Als der Druck des erstarrten Stickstoffes auf 4 mm Quecksilberdruck herabgesetzt wurde, erhielt man die niedrigste, bisher bekannte Temperatur von —225° C. (Monatsh. f. Chem. **6.** 493—94. Juni. Krakau.)

Robert Schiff, *Notiz zu Paul Volkmann's Bemerkungen* (**85.** 340.) Betrifft die Arbeiten des Vf's. über Kapillaritätskonstanten. (LIEB. Ann. **229.** 199—203. April. [15. Juni.] Modena.)

C. Bender, *Studien über Salzlösungen.* Bekanntlich lassen sich die physikalischen Konstanten eines Gemisches von Salzlösungen, auch wenn sich diese Salze chemisch gegenseitig vollständig inaktiv verhalten, im allgemeinen nicht aus den Konstanten der Einzellösungen berechnen. Werden z. B. zwei Volume v_1 und v_2 von zwei Lösungen verschiedener Salze gemischt, ist ferner der Ausdehnungskoeffizient der ersten Lösung bei t° α_1, der der zweiten α_2, so würde für 1° Temperaturerhöhung die Volumzunahme der Einzellösungen $\alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2$ sein. Ist α der Ausdehnungskoeffizient des Gemisches, so ist die Volumzunahme des Gemisches, also $\alpha(v_1 + v_2)$, im allgemeinen nicht gleich $\alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2$. Wäre $\alpha = \frac{\alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2}{v_1 + v_2}$, so würden die Salze in dem Gemische in bezug auf den Ausdehnungskoeffizienten indifferent nebeneinander existieren. Vf. stellt sich die Aufgabe, solche Mischungsverhältnisse von Salzlösungen zu finden, für welche die physikalische Konstante des Gemisches nach der Formel $k = \frac{k_1 v_1 + k_2 v_2}{v_1 + v_2}$ berechnet werden kann. Solche Salzlösungen nennt er *korrespondierende.*

Um korrespondierende Lösungen zu finden, muſsten natürlich die physikalischen Konstanten der Einzellösungen genau studiert werden. Einzellösungen enthielten in 1 l der Mischung eine gewisse, durch μ bezeichnete Anzahl Grammmoleküle. Die mitgeteilten Tabellen geben unter anderen die Dichten und die Ausdehnungskoeffizienten von KCl und NaCl zwischen 15—20° und 20—25° in ihrer Abhängigkeit von der Anzahl der Grammmoleküle, welche in 1 l der Lösung enthalten sind. Darauf wurden dieselben Konstanten für verschiedene Mischungen gleicher Volume dieser Lösungen beobachtet und durch das bekannte Mittel der Kurvenkonstruktion ermittelt, bei welchem Mischungsverhältnisse die physikalischen Konstanten den durch obige Formel berechneten gleich wurden. Vf. teilt folgende Salzlösungen als korrespondierende mit:

$$(NaCl)_{\mu=n},\ (KCl)_{\mu=n},\ {}^1/_2(BaCl_2)_{\mu=n},\ (NH_4Cl)_{\mu=\frac{3n}{4}},\ (LiCl)_{\mu=\frac{6n}{4}},$$

wobei n jede, für alle diese Lösungen gleiche, ganze oder gebrochene Zahl bedeuten kann. Es korrespondiert hierbei jede Lösung mit der anderen hier angegebenen. Mischt man z. B. 1 l einer Lösung, worin $\mu = 3$ Grammmoleküle NaCl aufgelöst sind, mit 1 l einer Lösung, welche 3 Grammmoleküle KCl enthält, so existieren die Salzmoleküle in der Mischung indifferent nebeneinander. Vf. folgert aus diesen und ähnlichen Untersuchungen über das elektrische Leitungsvermögen den wahrscheinlich allgemein gültigen Satz: *Korrespondierende Lösungen sind solche, deren Molekülzahlen in einem einfachen Verhältnisse zu einander stehen.* (WIED. Ann. **22.** 179.)

Berthelot und **Werner**, *Über die Isomerie in der aromatischen Reihe. Über die Oxybenzoesäuren und deren Bildungs- und Umwandlungswärme.* Die Vff. haben die thermische und chemische Wirkung eines und desselben Reagenzes (Brom) auf die drei isomeren Oxybenzoesäuren untersucht, für welche bereits früher die Neutralisationswärmen bestimmt sind (S. 562.) Diese Wirkung ist nicht weniger charakteristisch. Mit zweien dieser Säuren giebt sie identische Produkte: Kohlensäure und Tribromphenol.

Wenn der Endzustand derselbe ist, so läfst sich leicht die Umwandlungswärme der beiden isomeren Säuren berechnen, ein Problem von dem höchsten Interesse, welches bis jetzt in der aromatischen Reihe noch für keinen Fall von Stellungsisomerie gelöst ist. Ebenso läfst sich leicht die Bildungswärme der beiden Oxybenzoesäuren aus den Elementen berechnen.

Folgendes sind die Resultate:

1. *Salicylsäure* (o-Oxybenzoesäure), $C_{14}H_6O_6 = 138$ g. Es wurden zwei Methoden angewendet: die Einwirkung von Brom auf die freie Säure und auf ihr neutrales Natriumsalz.

a. *Säure gelöst.* Die Säure wurde in ungefähr 60 l Wasser auf 1 Äq., und das Brom in dem halben Volum Wasser gelöst:

$$\text{Säure gelöst} + 3Br_2 \text{ gelöst} = C_2O_4 \text{ gelöst} + 3HBr \text{ gelöst} + C_{12}H_3Br_3O_2 \text{ gefällt.}$$

Der Versuch dauerte drei bis fünf Minuten. Es wurden fünf Versuche zwischen 14° und 19° ausgeführt, und diese ergaben im Mittel: +72,12 cal.

b. *Natriumsalz.* Die Anwendung dieses Salzes gestattet, konzentriertere Flüssigkeiten anzuwenden, gleichwohl ist man dadurch beschränkt, dafs man wenigstens soviel Wasser nehmen mufs, damit alle Kohlensäure gelöst bleibt; die Flüssigkeitsmengen für 1 Äq. Salicylsäure betrugen 22—30 l, und das Brom wurde in dem gleichen Volum Wasser gelöst:

$$C_{14}H_5NaO_6 \text{ gelöst} + 3Br_2 \text{ gelöst} = C_2O_4 \text{ gelöst} + NaBr \text{ gelöst} + 2HBr \text{ gelöst} + C_{12}H_3Br_3O_2 \text{ gefällt.}$$

Dauer des Versuches zwei Minuten. Aus vier Versuchen bei 18° ergab sich im Mittel: +72,85 cal.

Das Mittel aus beiden Zahlen ist: +72,085 cal.

Bei derselben Reaktion mit Phenol wird nach des Vf's. früheren Versuchen +68,45 cal entwickelt.

Hieraus berechnet sich für die Wärme der Umwandlung der gelösten Salicylsäure in Phenol und gelöste Kohlensäure:

$$C_{14}H_6O_6 \text{ gelöst} = C_{12}H_6O_2 \text{ gelöst} + C_2O_4 \text{ gelöst} \quad . \quad . \quad . \quad +3{,}63 \text{ cal.}$$

Werden die Körper in ihrem natürlichen und reinen Zustande genommen, also:

$$C_{14}H_6O_6 \text{ fest (Ortho)} = C_{12}H_6O_2 \text{ fest} + C_2O_4 \text{ Gas,}$$

so berechnen sich: −6,32 cal.

Diese Wärmeabsorption durch Zersetzung kann vielleicht ihrer Totalität nach der Umwandlung eines festen Körpers in Kohlensäuregas zugeschrieben werden.

Umgekehrt ergiebt die Verbindung dieses Gases mit Phenol zu Salicylsäure:

$$C_{12}H_6O_2 \text{ fest} + C_2O_4 \text{ Gas} = C_{14}H_6O_6 \text{ fest (Ortho)} \quad . \quad . \quad . \quad +6{,}32 \text{ cal,}$$

ein Wert, welcher der Wärmemenge analog ist, die bei der Synthese der Oxalsäure aus Ameisensäure entwickelt wird.

$$C_2H_2O_4 \text{ fest} + C_2O_4 \text{ Gas} = C_4H_2O_8 \text{ fest} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +7{,}5 \text{ cal.}$$

Endlich hat man für die Bildung der Salicylsäure aus ihren Elementen:

$$C_{14} \text{ (Diamant)} + H_6 + O_6 = C_{14}H_6O_6 \text{ (Ortho)} \quad . \quad . \quad . \quad +130{,}3 \text{ cal.}$$

2. *p-Oxybenzoesäure*, $C_{14}H_6O_6 = 138$ g. Es wurde wie bei der Salicylsäure verfahren. Unter Anwendung der gelösten Säure erhielt man im Mittel +70,20 cal bei 18°, und bei Anwendung eines Natriumsalzes: +70,12 cal.

Das mit p-Oxybenzoesäure erhaltene Tribromphenol erwies sich identisch mit dem durch Salicylsäure erhaltenen, sowohl in bezug auf den Schmelzpunkt, als auch auf die Neutralisationswärme.

Hieraus berechnet sich für die Umwandlung der gelösten p-Oxybenzoesäure in Phenol und gelöste Kohlensäure:

$$C_{14}H_6O_6 \text{ gelöst (Para)} = C_{12}H_6O_2 \text{ gelöst} + C_2O_4 \text{ gelöst} \quad . \quad . \quad +1{,}67 \text{ cal,}$$

ebenso:

$C_{14}H_6O_6$ fest (Para) = $C_{12}H_6O_2$ fest + C_2O_4 Gas . . . −7,51 cal

und umgekehrt:

$C_{12}H_6O_2$ fest und C_2O_4 Gas = $C_{14}H_6O_6$ fest (Para) . . . +7,51 cal,

endlich für die Bildung der p-Oxybenzoesäure aus den Elementen:

C_{14} (Diamant) + H_6 + O_6 = $C_{14}H_6O_6$ fest (Para) . . . +131,4 cal.

3. *m-Oxybenzoesäure*, $C_{14}H_6O_6$ = 138 g. Diese Säure absorbiert im gelösten Zustande wie ihre Isomeren Brom und nimmt davon unmittelbar 6 Äq., 3 Br_2 auf, ohne einen Niederschlag zu geben. Erst nach einiger Zeit sieht man einen weifsen, flockigen Niederschlag, aber in geringer Menge, entstehen; zwei andere Äquivalente Brom werden noch langsamer absorbiert unter Bildung eines feinen rötlichen Niederschlages, während sich die Flüssigkeit braun färbt. Dieselben Resultate erhält man, wenn man das Brom in entsprechender Weise auf das Natriumsalz der m-Oxybenzoesäure einwirken läfst.

Man sieht hieraus, dafs die unmittelbare Einwirkung des Broms auf die m-Oxybenzoesäure nicht dieselbe ist, wie auf ihre Isomeren.

Um die Sache noch weiter zu verfolgen, wurde die Flüssigkeit, welche man nach der Einwirkung von 3 Br_2 auf 1 Äq. des Natriumsalzes erhielt, nachdem man die Wärme gemessen hatte (s. w. u.), mit Äther geschüttelt und eingedampft; hierdurch erhielt man ein festes gelbliches Produkt, welches aus Tribrommetaoxybenzoesäure bestand.

Es folgt aus diesen Beobachtungen, dafs die m-Oxbenzoesäure durch Einwirkung von Brom eine substituierte, der Trichloressigsäure analoge, in Wasser lösliche Säure giebt; sie spaltet sich nicht unmittelbar in Tribromphenol und Kohlensäure. Um diese Verschiedenheit noch weiter zu charakterisieren, haben die Vff. die Wärme gemessen, welche sich entwickelt, wenn man das Brom successive nach Äquivalenten einwirken läfst:

Säure gelöst:

$C_{14}H_6O_6$ gelöst	+ Br_2 gelöst	. .	+21,81 cal	Wirkung unmittelbar
„	+ $2Br_2$	. .	+44,08 „	
„	+ $3Br_2$	. .	+65,04 „	
„	+ $4Br_2$	. .	+66,62 „	Wirk. langsam, nicht bis zu Ende gehend.

$C_{14}H_5NaO_6$ gel.	+ Br_2 gelöst	. .	+22,61 cal	Wirkung unmittelbar
„	+ $2Br_2$	. .	+45,08 „	
„	+ $3Br_2$	. .	+65,44 „	
„	+ $4Br_2$	. .	+67,07 „	Wirk. langsam, mehrere Tage andauernd.
„	+ $6Br_2$	. .	+71,74 „	

Das Produkt des dritten Versuches mit dem Natriumsalze wurde zur Extraktion der Tribromoxybenzoesäure benutzt.

Die vier ersten Zahlen, welche bei den Versuchen mit dem Natriumsalze erhalten wurden, weichen von den mit der freien Säure erhaltenen nicht ab, wenn man die Differenz der Neutralisationswärme des Natrons durch die Bromwasserstoffsäure und m-Oxybenzoesäure, ungefähr 0,8 cal, abzieht. Um von hier zur festen Tribromsäure überzugehen, müfste man die Lösungswärme mit entgegengesetztem Zeichen hinzufügen. Nimmt man nach Analogie für diese etwa 5—6 cal an, so würde man eine Zahl erhalten, welche den für die beiden anderen Säuren erhaltenen sehr nahe kommt.

Man wird bemerken, dafs die entwickelte Wärme nahezu proportional der Menge des angewendeten Broms ist, genau wie beim gelösten Phenol (+26,3; +46,5; +68,4; die Derivate in fester Form abgeschieden); mit dem gelösten Pyrogallol (+22,4; +43,8; +61,2; gelöste Produkte), und mit dem Brenzkatechin (+14,8; +31,7; +43,6). Selbst ihrem absoluten Werte nach sind die Zahlen fast identisch mit den für das Phenol und das Pyrogallol erhaltenen. Dagegen weicht die für das vierte Äquivalent Brom erhaltene Zahl bedeutend ab.

Die Vff. berechnen nun die Wärmemenge, welche bei der reziproken Umwandlung der isomeren Oxybenzoesäuren entwickelt wird. Es ist leicht, dieselbe für die beiden Säuren abzuleiten, welche sogleich Tribromphenol und Kohlensäure geben. In der That sind die Endprodukte identisch, und da (s. o.) für die Salicylsäure: +72,08 und für die p-Oxybenzoesäure +70,12 gefunden wurde, so berechnet sich durch Differenz für die Umwandlung der gelösten Salicylsäure in p-Oxybenzoesäure eine Wärmemenge von +1,96 cal. Da die Lösungswärme der beiden Säuren −6,35, resp. −5,58 cal beträgt, so hat man:

$C_{14}H_6O_6$ (Ortho) fest = $C_{14}H_6O_6$ (Para) fest entwickelt . . +1,19 cal,

ein sehr kleiner Wert, der kaum über die Fehlergrenze reicht.

Jedenfalls ersieht man hieraus, dafs die reziproke Umwandlung zweier Isomeren von gleicher chemischer Funktion, die sich nur durch die Stellung unterscheiden, eine sehr geringe thermische Arbeit bedingt. (C. r. **101**. 290—96. [27.*] Juli.)

Colson, *Bildungswärme einiger Phtalate.* Die o-Phtalsäure läfst sich leicht rein erhalten, wenn man die käufliche Säure mehrmals umkrystallisiert. Die m- und p-Phtalsäure erhält man, wenn man das m- und p-Xylol in die entsprechenden Glykole umwandelt und diese durch Permanganat oxydiert. Alle diese Säuren bilden leicht neutrale Salze, $C_8H_4O_4M_2$, aber die sauren m- und p-Phtalate, $C_8H_5O_4MH$, können nicht leicht dargestellt werden; wenn man einige Tropfen einer Mineralsäure zu den neutralen Natriumsalzen jener Säuren setzt, so scheiden sich die p- und m-Phtalsäure ab und lösen sich, selbst beim Sieden, nicht wieder; deshalb konnte der Vf. nur die Neutralisationswärmen der neutralen Salze bestimmen. Die o-Phtalsäure in Lösung (7 g in ungefähr 1 l) entwickelt bei 15° mit einer Lösung von Natron ($^1/_4$ Äq. = 1 l):

Durch Sättigung des ersten Äquivalentes	+14,70 cal
„ zweiten „	+12,60 „
Durch Sättigung beider Äquivalente dieser zweibasischen Säure	+27,30 cal.

Geht man von fester Phtalsäure aus, so erhält man +26,93 cal, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergiebt.

Neutralisationswärme der festen Phtalsäuren (getrocknet bei 100° oder im Vakuum) durch eine Natronlösung von $^1/_4$ Äq. im Liter bei 15°:

$C_8H_6O_4$ fest + 2 (NaHO = 4 l) mit einem geringen Überschusse von Natron = $C_8H_4Na_2O_4$ gelöst + H_2O_2.

Die Bildung von 1 Mol. neutralem o-Phtalat gelöst, entwickelt	+22,06 cal
„ „ m-Phtalat „ „	+17,50 „
„ „ p-Phtalat „ „	+16,60 „

Die Bildungswärme der beiden letzten Salze wurde durch die Bestimmung der Wärmemenge kontrolliert, welche sich bei der Zersetzung derselben durch gelöste Chlorwasserstoffsäure entwickelt.

Die Lösungswärme von 1 Äq. o-Phtalsäure (1,50 g in 250 g Wasser bei 15°) beträgt —4,87 cal. Die beobachtete Temperaturerniedrigung ist ungefähr —0,15°.

Die Lösungswärme der isomeren Säuren wurde nicht bestimmt, da diese Körper fast unlöslich sind.

Lösungswärme der verschiedenen neutralen Natriumphtalate (getrocknet bei 100°, wodurch sie wasserfrei werden):

1 Äq. o-Phtalat, $C_8H_4O_4Na_2$, entwickelt	+0,24 cal
1 Äq. m-Phtalat „	—0,80 cal
1 Äq. p-Phtalat „	—0,60 cal.

Diese Zahlen besitzen nur relative Genauigkeit, indem die Temperaturschwankung nicht mehr als 0,12° betrug.

Von diesen Thatsachen ausgehend, kann man die Bildungswärme der Salze in festem Zustande berechnen, indem man die Säure und die Base (NaOH) als fest voraussetzt:

	Wasser flüssig	Wasser fest
o-Phtalat fest . . .	+31,6 oder +15,8 × 2	+14,4 × 2
m-Phtalat fest . . .	+28,1 oder +14,05 × 2	+12,6 × 2
p-Phtalat fest . . .	+27,0 oder +13,5 × 2	+11,1 × 2.

Nach diesen Zahlen sind die Säuren von der Ordnung der Essigsäure und der Benzoesäure, und selbst noch ein wenig schwächer.

Bleisalze. Fällt man die neutralen Natriumphtalate durch Bleinitrat, so entwickelt sich durch Wechselzersetzung bei 15°:

		Änderung der Temperatur
Für 1 Mol. Blei-o-Phtalat	—0,34 cal	0,03°
„ m-Phtalat	+1,35 cal	0,11
„ p-Phtalat	+3,20 cal	0,24.

Geht man von den festen Säuren aus, so entwickelt die Bildung der gefällten Phtalate für $C_8H_6O_4$ krystallisiert + 2PbO:

Für das o-Phtalat . . .	+9,72 cal oder	+4,86 × 2
Für das m-Phtalat . . .	+6,85 cal oder	+3,42 × 2
Für das p-Phtalat . . .	+8,00 cal oder	+4,00 × 2.

Silbersalze. Die Fällung der neutralen Natriumsilbersalze entwickelt bei 15°:

		Erhöhung der Temperatur
Für 1 Mol. des Silber-o-Phtalats	+ 5,24 cal	0,40°
„ m- „	+ 7,9 „	0,40
„ p- „	+12,09 „	0,60.

Nach diesen Zahlen würde die Bildungswärme der verschiedenen neutralen und festen Silberphtalate aus den festen Säuren und Basen für

$$C_8H_6O_4 \text{ krystallisiert} + 2AgO = C_8H_4O_4.2AgO + 2H_2O$$

betragen:

Für das o-Phtalat . . .	+10,26 cal oder +5,1 × 2
Für das m-Phtalat . . .	+ 8,4 cal oder +4,2 × 2
Für das p-Phtalat . . .	+11,60 cal oder +5,8 × 2.

Behandelt man zur Kontrolle diese Silbersalze mit einer Lösung von Kochsalz (¼ Äq. in 1 l), so findet man:

Die Bildung des Silber-o-Phtalats entwickelt	+ 9,8 cal	statt	+10,2
„ m „	+ 8,8	„	+ 8,4
„ p „	+11,80	„	+11,6.

Die beiden letzteren Niederschläge sind gelatinös. (C. r. **101**. 245—47. [20.*] Juli.)

4. Organische Chemie.

F. Gräff, *Über das Verhalten einiger Nitrotoluidine gegen reduzierende Substanzen.* Der Vf. macht zuerst einige Mitteilungen über die Eigenschaften und das Verhalten des oxalsauren Hydrazoanilins, $(C_6H_7N_2)_2H_2C_2O_4$, und Hydrazoacetanilids, $[C_6H_4(NH.C_2H_3O)]_2(NH)_2$, und macht dann Angaben über das Verhalten folgender Nitrotoluidine gegen Natriumamalgam und gegen Zinkstaub bei Gegenwart von alkoholischer Kalilauge:

1. $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^3(NH_2)^4$
2. $C_6H_3.(CH_3)^1.(NO_2)^2.(NH_2)^3$
3. $C_6H_3.(CH_3)^1.(NH_2)^2.(NO_2)^5$
4. $C_6H_3.(CH_3)^1.(NH_2)^2.(NO_2)^4$.

Aus letzteren entstehen successive:

Azoxytoluidin, $C_6H_3.(CH_3)^1.(NH_2)^2.(N)^4 \rangle O$, $C_6H_3.CH_3.NH_2.N$

Azotoluidin, $C_6H_3.(CH_3)^1.(NH_2)^2.N^4$ ‖ , $C_6H_3.CH_3.NH_2.N$

Hydrazotoluidin, $C_6H_3.(CH_3)^1.(NH_2)^2.(NH)^4$ / $C_6H_3.CH_3.NH_2.NH$,

von welchen verschiedene Salze dargestellt wurden.

Der Vf. vergleicht diese Verbindungen mit den von Buckney aus dem Nitrotoluidin, $C_6H_3.(CH_3)^1.(NO_2)^2.(NH_2)^4$, dargestellten Verbindungen. (Lieb. Ann. **229**. 340—52. Juli. [Mai.] Greifswald.)

A. Michaelis und **H. v. Soden,** *Über die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radikalen der aromatischen Reihe.* 6. Abhandlung. Über Triphenylphosphin und einige Derivate desselben. Darstellung und Eigenschaften des Triphenylphosphins; Triphenylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_3PHJ$; Triphenylphosphinquecksilberchlorid, $(C_6H_5)_3P.HgCl_2$; Triphenylphosphoniumplatinchlorid, $[(C_6H_5)_3PHCl]_2PtCl_4$.

Verbindungen des Triphenylphosphins mit Sauerstoff, Schwefel und Selen. Triphenylphosphinsulfid, $(C_6H_5)_3PS$; Triphenylphosphinselenid, $(C_6H_5)_3PSe$.

Verbindungen des Triphenylphosphins mit Alkyljodiden: Triphenylmethylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_3P.CH_3.J$; Triphenylmethylphosphoniumchlorid, $(C_6H_5)_3P.CH_3.Cl$, und dessen Platindoppelchlorid; Triphenyläthylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_3P.C_2H_5J$; Triphenylpropylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_3P(CH_2CH_2CH_3)J$; Triphenylisopropylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_3P.CH(CH_3)_2J$; Triphenylisobutylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_3P(C_4H_9)J$.

Diphenylalkylphosphinoxyde: Diphenylmethylphosphinoxyd, $(C_6H_5)_2CH_3PO$; Diphenyläthylphosphinoxyd, $(C_6H_5)_2C_2H_5PO$; Diphenylisoamylphosphinoxyd, $(C_6H_5)_2C_5H_{11}PO$.

Triphenylphosphin und Alkylenbromide und -jodide. Methylenhexaphenyldiphosphoniumjodid, $J(C_6H_5)_3PCH_2P(C_6H_5)_3J$; Äthylenhexaphenyldiphosphoniumbromid, $Br(C_6H_5)_3PC_2H_4P(C_6H_5)_3Br$.

Triphenylbenzylphosphoniumchlorid und Derivate desselben:

Triphenylbenzylphosphoniumchlorid, $(C_6H_5)_3P(CH_2C_6H_5)Cl + H_2O$,
Triphenylbenzylphosphoniumbromid, $(C_6H_5)_3P(CH_2C_6H_5)Br$,
Triphenylbenzylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_3P(CH_2C_6H_5)J$,
Triphenylbenzylphosphoniumnitrat, $(C_6H_5)_3P(CH_2C_6H_5)NO_3$,
Triphenylbenzylphosphoniumpikrat, $(C_6H_5)_3P(CH_2C_6H_5)OC_6H_2(NO_2)_3$,
Triphenylbenzylphosphoniumdichromat, $[(C_6H_5)_3P(CH_2C_6H_5)]_2Cr_2O_7$,
Triphenylbenzylphosphoniumsulfocyanat, $(C_6H_5)_3P(CH_2C_6H_5)SCN$.

Nitro- und Amidoderivate des Triphenylphosphinoxydes:

Trinitrotriphenylphosphinoxyd, $(C_6H_4NO_2)_3PO$,
Triacetyltriamidotriphenylphosphinoxyd, $(C_6H_4NHCOCH_3)PO + H_2O$,
Tribenzoyltriamidotriphenylphosphinoxyd, $(C_6H_4NHCOC_6H_5)_3PO + H_2O$,
Methyliertes Triamidotriphenylphosphinoxyd,
Hexabromtriamidotriphenylphosphinoxyd.

(Lieb. Ann. **229**. 295—334. Juli. [16. April.] Aachen.)

A. Michaelis und **H. v. Soden,** *Über die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radikalen der aromatischen Reihe.* 7. Abhandlung: *Über die Anilide der o-Phosphorsäure:*

o-Phosphorsäureanilid, $PO(NHC_6H_5)_3$,
o-Phosphorsäurehexabromanilid, $PO(NHC_6H_4Br_2)_3$,
Dianilidoorthophosphorsäure, $PO.OH(NHC_6H_5)_2$.

(Lieb. Ann. **229**. 334—40. Juli. [16. April.] Aachen.)

Paul Friedländer, *Über Nitrierung von Zimmtsäurederivaten.* Bei der Nitrierung der Paranitroderivate des Toluols und einiger verwandten Verbindungen (Hydrozimmtsäure, Phenylessigsäure) mit konzentrierter Salpetersäure bilden sich bekanntlich Dinitroderivate von der Stellung 1, 2, 4 (Orthoparadinitrotoluol etc.). Einen analogen Verlauf voraussetzend, hat Vf. vor einiger Zeit die Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Paranitrozimmtsäureäther untersucht, welcher hierbei in der That in eine Verbindung von der erwarteten Zusammensetzung übergeführt wird. Dem hierbei entstehenden Dinitrozimmtsäureäther konnte aber nicht die erwartete Konstitutionsformel $1,4\ C_6H_3(NO_2)_2—CH_3 = CH—CO_2.C_2H_5$ zukommen, sondern es entstand die Frage, ob die gebildete Verbindung als ein Derivat des Salpetrigsäureäthers zu betrachten sei, oder ob dieselbe eine wahre Nitroverbindung darstelle, und welches Wasserstoffatom der Seitenkette durch die Nitrogruppe vertreten wäre. Die Lösung dieser Fragen gelang durch die Auffindung zweier wesentlich voneinander verschiedenen Reaktionen, welche beide voneinander unabhängig zu demselben Resultate führten.

Kocht man nitrierten Paranitrozimmtsäureäther mit Wasser, so zerfällt derselbe in Paranitrobenzaldehyd, Nitromethan, Kohlensäure und Alkohol; in ähnlicher Weise wirken verdünnte und konzentrierte Säuren auf die Verbindung ein, nur enthält die Reaktionsflüssigkeit statt des Nitromethans Hydroxylamin. Dem Äther kommt demzufolge die Konstitutionsformel $NO_2.C_6H_4—CH = C(NO_2)—CO_2C_2H_5$ zu. Einen weiteren Beweis für diese Struktur des Paradinitrozimmtsäureäthers giebt der Verlauf der Reduktion desselben; es bildet sich Diamidohydrozimmtsäure, welche sich als identisch mit dem von Erlenmeyer und Lipp (**82**. 359) dargestellten Paramidophenylalanin erwies und das α-Amidoderivat der Paraoxyphenylpropionsäure ist.

Die Bildung einer Paranitrophenyl-α-Nitroakrylsäure (oder α-4-Dinitrozimmtsäure) ist um so bemerkenswerter, wenn man berücksichtigt, daſs die Entstehung wahrer Nitroderivate der Fettreihe bei direktem Nitrieren mit Salpetersäure nur in seltenen Fällen beobachtet ist. Versuche zur Verallgemeinerung dieser Reaktion ergaben, daſs sich Metanitrozimmtsäure der Paraverbindung durchaus analog verhält und wie diese glatt in Metanitro-α-Nitroakrylsäure, resp. deren Derivate übergeführt wird. Bei der Orthonitro-

zimmtsäure bewirkte die zur Einleitung der Reaktion notwendige konzentrierte Schwefelsäure die Bildung komplizierter, nicht näher untersuchter Zersetzungsprodukte, indem sich vermutlich Verbindungen der Indoinreihe bilden (BAEYER **81**. 161.) Die Nitrierung der Orthoamidozimmtsäure vollzieht sich in zwei Phasen; zunächst bilden sich zwei isomere Nitroamidozimmtsäuren, bei längerer Einwirkung von Salpeterschwefelsäure wird auch die Seitenkette angegriffen, und es entsteht Dinitroamidostyrol, resp. Nitroamidobenzaldehyd. Ähnlich verhielt sich Paramidozimmtsäure, jedoch findet hier der Eintritt einer Nitrogruppe in die Seitenkette viel leichter statt, wie bei der Orthoverbindung; es werden zwei isomere Dinitroamidostyrole von der Konstitution $C_6H_3(NO_2((NH_2).CH.CHNO_2$ gewonnen. Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, daſs Zimmtsäure, resp. deren Substitutionsprodukte beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure zunächst in Monoderivate der Benzolreihe, dann aber glatt in die entsprechenden α-Nitroakrylsäureverbindungen umgewandelt werden. Während die Äther dieser Säuren, wenn auch leicht zersetzlich, im freien Zustande beständig sind, spalten die freien Phenyl-α-Nitroakrylsäuren bereits unter 0° Kohlensäure ab und gehen in die entsprechenden Styrolderivate über, eine Eigenschaft, die vermutlich allen α-Nitrofettsäuren zukommt. Versuche, ob sich ungesättigte Fettsäuren, vor allem Akrylsäure, α-Crotonsäure gegen Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure ähnlich verhalten und durch direkte Nitrierung in Nitroderivate der Fettreihe übergehen, sind bereits begonnen. (LIEB. Ann. **229**. 203—10. [30. April.] 15. Juni. München.)

P. Friedländer und **J. Mähly**, *Nitrierung von Paranitrozimmtsäure.* Der *Paradinitrozimmtsäureäther*, $NO_2.C_6H_4.CH = C(NO_2)CO_2.C_2H_5$, wird durch Behandlung des Paranitrozimmtsäureäthyläthers mit 2 Tln. Salpetersäure (1,5 spez. Gew.) und 4 Tln. konzentrierter Schwefelsäure unter steter Abkühlung erhalten. In derselben Weise wird auch der *Methyläther* dargestellt. Der Äthyläther schmilzt bei 109—110°, der Methyläther bei 127°; bei höherem Erhitzen zersetzen sich beide, bei Oxydation mit energischen Oxydationsmitteln (Chromsäure und Eisessig) gehen sie in Paranitrobenzoesäure über, mit schwächer wirkenden Mitteln in Paranitrobenzaldehyd (Schmelzp. 106°.) Wasser zersetzt die beiden Äther beim Kochen zu Paranitrobenzaldehyd, Nitromethan, Kohlensäure und Äthyl-, resp. Methylalkohol; bei Einwirkung von Säuren entsteht Hydroxylamin statt des Nitromethans. Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt den Äther unter stürmischer Gasentwicklung (CO_2 und CO) in das bei 128° schmelzende *Paranitrobenzaldoxim*, $NO_2.C_6H_4.CH_2 = NOH$ (identisch mit dem von S. GABRIEL und M. HERZBERG gewonnenen, Ber. Chem. Ges. **16**. 2000); dieses spaltet sich beim Erhitzen mit Salzsäure in Paranitrobenzaldehyd und Hydroxylamin, welche sich beim Erkalten wieder zu dem Aldoxim vereinigen. Mit in Eisessig gelöstem Bromwasserstoffe vereinigt sich der Paradinitrozimmtsäureäther unter Aufnahme von 1 Mol. HBr zu einem krystallinischen Additionsprodukte. Beim Erhitzen mit Alkalien zersetzt sich der α-4-Dinitrozimmtsäureäther zu amorphen humusartigen Produkten, Paranitrobenzoesäure, Aldehyd, salpetriger Säure und Kohlensäure. Sobald man bestimmte Bedingungen bei dieser Operation innehält, bilden sich neben den aufgezählten Zersetzungsprodukten hellgelbe, lebhaft schillernde Blättchen vom Schmelzpunkte 188°, welche bei der Analyse auf die Formeln $C_{14}H_{10}N_2O_8$ oder $C_{14}H_{11}N_2O_8$ passende Zahlen lieferten. Wird gasförmiges Ammoniak in die ätherische Lösung des Dinitrozimmtsäureäthers eingeleitet, so entsteht eine Ammoniakverbindung, aus welcher sich durch doppelte Umsetzung Metallsalze herstellen lassen; von diesen wurde das Ag- und Ba-Salz des α-4-Dinitrozimmtsäuremethyläthers analysiert.

Man kann die Salze als Verbindungen eines *Paranitrophenyl-α-Nitro-β-Milchsäureäthers*, $C_6H_3(NO_2)CH(OH).C(NH_4)(NO_2).COOCH_3$, auffassen; Säuren scheiden aus diesen Metallsalzen Öltröpfchen aus, welche vermutlich den Paranitrophenylnitromilchsäureäther selbst vorstellen, der aber nach kurzer Zeit in den festen Dinitrozimmtsäureäther übergeht. Diese Hypothese findet eine Stütze in dem Verhalten des letzteren Äthers zu Alkohol, welchen er schon beim Umkrystallisieren chemisch zu binden im stande ist. So z. B. vereinigt sich Methylalkohol mit dem Dinitrozimmtsäuremethyläther zu einer Verbindung, welche als methylierter Dinitromilchsäureäther aufzufassen ist. Von diesen Alkoholanlagerungsprodukten wurden dargestellt und analysiert:

1. Paranitrophenyl-β-Äthoxynitropropionsäuremethyläther, $NO_2.C_6H_4.CH(OC_2H_5).CHNO_2.CO_2.CH_3$, Schmelzpunkt 110°.

2. Paranitrophenylmethoxynitropropionsäureäthyläther, $NO_2.C_6H_4.CH(OCH_3)CHNO_2.CO_2.C_2H_5$, Schmelzpunkt 77°.

3. Paranitromethoxynitropropionsäuremethyläther, $NO_2.C_6H_4.CH(OCH_3).CHNO_2.CO_2.CH_3$, Schmelzpunkt 117—118°.

4. Paranitrophenyl-β-Äthoxynitropropionsäureäthyläther, $NO_2.C_6H_4.CH(OC_2H_5).CH(NO_2).CO_2.C_2H_5$, Schmelzpunkt 52°.

Sämtliche Verbindungen sind nicht mehr im stande, Bromwasserstoff zu binden, und lösen sich in kaustischen Alkalien ohne Zersetzung auf; überschüssige Alkalilauge fällt

die Alkalisalze in flimmernden Blättchen aus. Vf. analysierte das Silber- und Bariumsalz des Paranitrophenyläthoxynitropropionsäuremethyläthers.

Wenn Paranitrozimmtsäure, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, in die ca. siebenfache Menge auf —20° abgekühlter Unterschwefelsäure eingetragen wird, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Breie schneeweifser, flimmernder Blättchen, welche wahrscheinlich die freie *α-4-Dinitrozimmtsäure*, $NO_2—C_6H_4.CH = C(NO_2)CO_2H$, darstellen. Dieselbe ist jedoch nur bei niedriger Temperatur beständig und spaltet schon bei 0° Kohlensäure ab. Die wässerige Lösung liefert dabei das *α-4-Dinitrostyrol*, $NO_2C_6H_4.CH = CHNO_2$, welches auch direkt durch Eintragen von Paranitrozimmtsäure in auf 0° abgekühlte Salpeterschwefelsäure erhalten werden kann.

Der Schmelzpunkt des Dinitrostyrols liegt bei 199°. Kaustische Alkalien lösen dieses Styrol bei vorsichtiger Behandlung unverändert auf, vermutlich unter vorheriger Addition von Wasser, unter Bildung von $NO_2.C_6H_4.CH(OH).CH_2NO_2$, doch färbt sich die Lösung infolge eintretender Zersetzung bald dunkel. Etwas beständiger ist die mit Wasser verdünnte Lösung des Dinitrostyrols in alkoholischer Kalilauge.

Wie sich aus der Untersuchung der analogen Metadinitroverbindung ergiebt, ist in dieser Lösung das Kalisalz eines äthoxylierten Styrols von der Formel $NO_2.C_6H_4CH.(OC_2H_5).CH_2NO_2$ anzunehmen, das in freiem Zustande schnell in Alkohol und Dinitrostyrol zerfällt. Durch Reduktion des Dinitrozimmtsäureäthers mit Zinngranalien und Salzsäure unter Abkühlung erhält man die *α-4-Diamidohydroxizimmtsäure (Paramidophenylalanin* Erlenmeyer's **82**. 359), und daneben *Paramidobenzylcyanid*, $NH_2.C_6H_4.CH_2CN$, einen basischen Körper, dessen atlasglänzende Blätter bei 46° schmelzen, unzersetzt bei 312° destillieren und einen schwachen, an Anilin erinnernden Geruch besitzen. Die Verbindung ist einbasisch, ihr Sulfat $(C_9H_{10}N_2)_2H_2SO_4$ in Wasser schwer löslich, sie geht beim gelinden Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in das bei 97° schmelzende, in seideglänzenden Nadeln krystallisierende Monoacetylderivat, $C_9H_7N_2(C_2H_3O)$ über. Bromwasser liefert ein Dibromsubstitutionsprodukt, $C_9H_8Br_2N_2$. Wird die Base mit überschüssiger Salzsäure im Rohre auf 130° erhitzt und die saure Lösung zur Trockne gedampft, so scheiden sich auf Zusatz von Natriumacetat hellgelbe Blättchen der bei 197° schmelzenden *Amidophenylessigsäure* (Radziszewski **70**. 195, Bedson **80**. 130. 248) ab.

Wie sich nachträglich erwies, ist die Base identisch mit der von Szumpelik (Ber. Chem. Ges. **3**. 474 und S. Gabriel **82**. 359) beschriebenen, aus Paranitrobenzaldehyd erhaltenen Verbindung. Es hat sich also bei der Reduktion in einem Teile des Paradinitrozimmtsäureäthers die Nitrokohlenstoffgruppe $C—NO_2$ in die Cyangruppe verwandelt. (Lieb. Ann. **229**. 210—32. [20. April.] 15. Juni. München.)

A. G. Perkin und **W. H. Perkin jun.**, *Über einige Derivate der Anthrachinone.* Die Vff. haben die Produkte der trocknen Destillation des Natriumanthrachinonsulfonates untersucht. Wird das rohe Destillat mit kochendem Barytwasser behandelt, so scheidet sich m-Oxyanthrachinon ab. Der Rückstand enthält Anthrachinon, welches durch Eisessig ausgezogen werden kann. Dabei bleibt ein Körper von der Formel $C_{28}H_{14}O_6$ zurück, welcher sich ebenfalls, aber sehr schwer, in Essigsäure löst und daraus in kleinen gelbroten Nadeln krystallisiert. Diese Verbindung giebt beim Destillieren über Zinkstaub Anthracen; sie löst sich in kalter Schwefelsäure mit intensiv magentaroter Farbe; durch Oxydation mit Chromsäure wird sie in die Verbindung $C_{14}H_6O_4$ übergeführt. Diese letztere bildet farblose, bei 292° schmelzende Blätter. Sie ist unlöslich in Alkalien, giebt beim Destillieren über Zinkstaub Anthracen und reagiert auf Phenylhydrazin. Die Vff. sind geneigt, dieselbe als ein Orthochinon des Anthrachinons zu betrachten. (Chem. N. **52**. 9. 3. Juli. [18. Juni.] London Chem. Soc.)

Hugo Schiff, *Über sogenanntes Isophloridzin.* Nach Rochleder (Ztschr. f. Chem. 1868. 711) ist das Phloridzin aus den Blättern des Apfelbaums verschieden von dem aus der Wurzelrinde dargestellten und wurde deshalb als Isophloridzin bezeichnet. Demselben entspricht ein Isophloretin und eine Isophloretinsäure. Beide Reihen von Verbindungen zeigen fast gleiche Eigenschaften, und die Unterschiede reduzieren sich auf die folgenden:

1. Isophloridzin ist weit leichter spaltbar als Phloridzin; 2. es ist in Äther weit löslicher, als Phloretin; 3. Isophloretinsäure giebt mit Eisenchlorid keine Grünfärbung.

Der Vf. hat diese Verhältnisse von neuem untersucht und ist der Meinung, dafs die Unterschiede, welche Rochleder für das Isophloridzin und seine Derivate als charakteristisch angab, sich in keiner Weise als charakteristisch erweisen. Es ist nun überhaupt schwer, für etwas Negatives einen positiven Beweis beizubringen, und wenn man auch bei Übereinstimmung aller übrigen Eigenschaften die Überzeugung haben kann, dafs das sogenannte Isophloridzin nicht von gewöhnlichem Phloridzin verschieden ist, so wäre es doch passend, wenn diese Identität durch Vergleichung des aus Wurzelrinde und Blättern desselben Apfelbaums dargestellten Präparates noch einmal bestimmt erwiesen werden könnte.

Soviel aber steht jedenfalls fest, daſs, wenn ROCHLEDER die von dem Vf. dargelegten Verhältnisse gekannt hätte, er das sog. Isophloridzin gewiſs nicht als vom gewöhnlichen Phloridzin verschieden betrachtet haben würde. (LIEB. Ann. **229.** 371—76. Juli. [5. Juni.] Florenz.)

Ph. Lafon, *Untersuchungen über das Digitalin.* (Bull. Paris. **44.** 18—21. Paris Soc. Chim.)

E. Grimaux, *Über die Eiweiſskörper und die Koagulation der Colloïde.* Erwiderung gegen A. GAUTIER, Seite 629. (Bull. Par. **44.** 21—25. Paris Soc. Chim.)

Adolf Loewy, *Über den Einfluſs der Temperatur auf die Filtration von Eiweiſslösungen durch tierische Membranen.* Die Resultate, welche Vf. bei den Filtrationsversuchen von Blutserum und Eiereiweiſs durch Schweinsblase erhalten hat, sind kurz zusammengefaſst die folgenden:

1. Die Filtratmenge nimmt bei höherer Temperatur zu, und zwar um so mehr, je mehr die Temperatur gesteigert wird.

2. Die Gesamtrückstände sind in ihren absoluten Mengen bei höherer Temperatur vermehrt, und auch hier ist die Zunahme um so gröſser, je gröſser die Temperaturdifferenzen sind. In der groſsen Mehrzahl der Fälle sind auch die relativen Mengenverhältnisse bei höherer Temperatur gröſsere.

3. Die absoluten Werte der organischen Bestandteile zeigen einer gröſseren oder geringeren Temperaturzunahme entsprechend eine mehr oder weniger bedeutende Steigerung. Die prozentischen relativen Werte sind bei erhöhter Temperatur gleichfalls in den meisten Fällen vermehrt.

Auch die organischen Substanzen scheinen, was die absolute Menge betrifft, bei höherer Temperatur in stärkerem Maſse zu filtrieren, jedenfalls hat aber eine Temperatursteigerung auf sie geringeren Einfluſs, als auf die organischen Substanzen, denn die prozentischen Mengen sind in der groſsen Mehrzahl der Fälle bei höherer Temperatur vermindert. (Ztschr. f. physiol. Chem. **9.** 537—61. Inaug. Dissertat. 25. April. Berlin. Laboratorium des Dr. HERTER.)

Terreil, *Zur Geschichte des Weinfarbstoffes und der roten Pflanzenfarbstoffe.* Der Weinfarbstoff und die roten Pflanzenfarbstoffe werden aus ihren Lösungen durch überschüssige Salzsäure gefällt. Die Fällung geschieht bei gewöhnlicher Temperatur aber langsam; sie ist erst nach 24—48 Stunden vollständig, beim Sieden jedoch in wenig Minuten. Dem gefällten Farbstoffe ist stets eine unlösliche Ulminsubstanz beigemengt, welche durch die Einwirkung der Salzsäure auf die zuckerartigen Substanzen in den Pflanzensäften entsteht. Beide Stoffe lassen sich indes leicht durch Alkohol trennen, welcher den Farbstoff löst und die Ulminsubstanz ungelöst zurückläſst.

Um in dieser Weise den Farbstoff zu isolieren, setzt man zu dem Safte oder zu der gefärbten Flüssigkeit das gleiche Volum konzentrierte Salzsäure, erhitzt etwa zehn Minuten lang zum Sieden, bringt den Niederschlag auf ein glattes Filter, wäscht mit destilliertem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert, und läſst trocknen. Den trocknen Niederschlag behandelt man mit 90prozentigem Alkohol, welcher den Farbstoff löst. Die alkoholische Lösung wird bei gelinder Wärme mit einer kleinen Menge Bariumcarbonat zum Trocknen gedampft; der Zusatz des letzteren erfolgt, um etwa noch vorhandene Spuren Salzsäure zu neutralisieren. Hierauf behandelt man den trocknen Rückstand zuerst mit warmem Wasser, wodurch das entstandene Chlorbarium gelöst wird, trocknet von neuem und löst den Farbstoff abermals in Alkohol. Diese zweite alkoholische Lösung hinterläſst beim Eindampfen den Farbstoff im reinen Zustande als eine rotbraune, glasige Masse, welche sich leicht in glänzenden Schüppchen von der Schale trennen läſst. In keinem Falle konnten in dieser Weise Krystalle erhalten werden.

Durch die Salzsäure wird nicht die ganze Menge des Farbstoffes gefällt, da dieser etwas löslich in Säuren ist.

Der Farbstoff, welchen man in der oben beschriebenen Weise erhält, ist vollständig unlöslich in Wasser, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol, welchen er braunrot mit einem Stich ins Gelbliche färbt. Diese Färbung erinnert an die gewisser Likörweine; durch Säuren wird die Färbung intensiv rot und durch Alkalien grün uud dann rasch gelblichbraun durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft. Alkalische Lösungen, selbst verdünnte, lösen den Farbstoff direkt; die Lösung ist zuerst grünlich und wird rasch braun. Äther löst nur Spuren des Farbstoffes auf.

Die roten Farbstoffe verschiedener Weine, sowie die der blauen Trauben, der blauen oder violetten Pflaumen, der Hollunderbeeren, der Stachelbeeren, der Himbeeren, der Maulbeeren, der Klatschrosen, der Malven etc., zeigen dasselbe Verhalten, nachdem sie durch Salzsäure niedergeschlagen wurden. Sie lösen sich in Alkalien mit grüner Farbe, und diese Lösungen bräunen sich rasch durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft.

Dagegen werden die roten Farbstoffe der Früchte von Phytolacca decandra und der Zuckerrübe durch Salzsäure nicht gefärbt; sie färben sich zuerst durch Einwirkung der siedenden Säure lebhafter, werden dann violett und gehen schliefslich in Braungelb über, ohne einen Niederschlag zu geben. Der Farbstoff des Campecheholzes, des Rotholzes und der Orseille werden durch Salzsäure gefärbt. Der Niederschlag ist ziemlich löslich in siedendem Wasser, er zeichnet sich durch die charakteristische Eigenschaft aus, sich in Alkalien mit violetter Farbe zu lösen; diese Lösungen bräunen sich bei Berührung mit der Luft. Der Cochenillefarbstoff wird durch Salzsäure gefällt. Der Niederschlag löst sich ebenfalls in Alkalien, aber mit einer schöneren Nuance, als der der roten Farbhölzer. Übrigens bräunen sich die Lösungen nur sehr langsam an der Luft. Das Lackmus giebt mit siedender Salzsäure einen geringen Niederschlag, dessen Lösung in Alkohol rötlich ist. Dieser Niederschlag löst sich in Alkalien mit schöner gelber Färbung, welche sich an der Luft nicht verändert.

Es scheint aus den angegebenen Thatsachen hervorzugehen, dafs in den Pflanzen verschiedene rote Farbstoffe vorkommen, welche folgendermafsen klassifiziert werden können:

1. Rote Farbstoffe, welche durch Salzsäure gefällt werden und in Alkalien mit grüner Farbe löslich sind. Diese Kategorie ist am zahlreichsten.

2. Rote Farbstoffe, welche durch Salzsäure gefällt werden und in Alkalien mit violetter Farbe löslich sind. Hierher gehören die der roten Farbhölzer der Orseille und der Cochenille.

3. Rote Farbstoffe, welche durch Salzsäure gefällt werden und sich in Alkalien mit blauer Farbe lösen. Das Lackmus ist bis jetzt der einzige Repräsentant dieser Klasse, indessen giebt es verschiedene rote oder rosa Blüten, deren gefärbter Saft mit Ammoniak blau wird.

4. Rote Farbstoffe, welche durch Salzsäure verändert, aber nicht gefällt werden, z. B. der von Phytolacca decandra und von der Zuckerrübe.

Um in einem Pflanzenteile rasch die Natur des darin enthaltenen roten Farbstoffes festzustellen, zerreibt man denselben, komprimiert die Masse zwischen Fliefspapier, so dafs letzteres durch den Farbstoff imprägniert wird, und setzt dasselbe unter einer Glocke der Einwirkung von Ammoniakdämpfen aus. Hierbei geht die Farbe entweder in Grün, Violett oder Blau über. In dieser Weise hat der Vf. die Farbe folgender Pflanzen untersucht:

Rose	wird lebhaft grün.
Kirschlorbeer	wird lebhaft gelbgrün.
Mafslieb, dunkelblau	wird dunkelgrün.
Fuchsia, violette Blumenblätter	wird grün.
„ Kelchblätter	wird azurblau.
Geranium	wird blau, ein wenig grünlich.
Granatblüte	wird blauviolett.
Salvia	wird violett.

Um den Farbstoff eines Weines zu untersuchen, erhitzt man ungefähr 5 ccm, um den Alkohol zu verjagen, setzt dann ein gleiches Volum Salzsäure hinzu und erhitzt abermals zum Sieden. Nach zwei bis drei Minuten bringt man das Ganze auf ein kleines glattes Filter, wäscht den rotbraunen Niederschlag, welcher sich gebildet hat, mit destilliertem Wasser, komprimiert das Filter zwischen Fliefspapier, breitet es aus und setzt es noch feucht unter einer Glocke Ammoniakdämpfen aus. Wenn die Substanz des Filters grün wird, kann man schliefsen, dafs der Farbstoff von der Traube oder einer Pflanzensubstanz herrührt, die denselben Farbstoff enthält; welches indes die Stammsubstanz, die den Farbstoff geliefert hat, ist, läfst sich bis jetzt nicht entscheiden.

Der Vf. hat die durch Salzsäure gefällten Farbstoffe des Weines und des Campecheholzes, sowie der mitgefällten Ulminsubstanz analysiert und folgende Zahlen erhalten:

	Farbstoff des Weines	Farbstoff des Campecheholzes	Ulmin-substanz
Kohlenstoff	55,63	56,27	56,70
Wasserstoff	5,50	4,68	4,73
Sauerstoff	38,37	39,05	38,57.

Diese Zahlen führen zu dem Atomverhältnisse C_2HO.(C = 6, O = 8).

Die Ulminsubstanz ist in neutralen und sauren Flüssigkeiten unlöslich, in alkalischen löslich mit braungelber Farbe und wird aus diesen Lösungen nach Art der Ulminsäure gefällt, von der sie auch die Elementarzusammensetzung besitzt, die mit der Formel $C_{24}H_{12}O_{12}$ von MALAGUTI übereinstimmt. (Bull. Par. **44**. 2.—6. 5. Juli. Paris Soc. Chim.)

Kleine Mitteilungen.

Über die Entzündung vegetabilischer Stoffe durch Salpetersäure, von R. HAASS. (Schluſs.) Unter den in vor. Nr. mitgeteilten Umständen traten nun nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach Konzentration der Säure, folgende Erscheinungen ein.

Hervordringen roter Dämpfe und nach einiger Zeit Erwärmung des Inhaltes (durch Anfassen der Behälterwände zu spüren), dann Auftreten weiſslicher Dämpfe (Wasserdampf) und danach, unter immer stärkerer Erhitzung und zuletzt hörbarem Knistern, deutliche Rauchentwicklung. In diesem Stadium wurde dann der Deckel abgenommen, worauf im Innern gewöhnlich schon verkohlte und glühende Partien zu bemerken waren. Wurde dann für genügende Luftzufuhr gesorgt, was durch Aufrichten der Kisten auf die schmale Seite oder durch Zufachen von Luft geschah, so steigerte sich der Verbrennungsprozeſs sehr rasch bis zu starkem Erglühen des ganzen Kisteninhaltes, darauffolgendem Hervorbrechen von Flammen und schlieſslichem Verbrennen der Kiste oder des Korbes. (Siehe d. Tabelle in vor. Nr.)

Hiernach war also noch mit einer Säure von 32° für Stroh und mit einer solchen von 29° B. für Heu eine bis zum Ausbrechen von Flammen gesteigerte Selbstentzündung herbeizuführen, während dies mit Säuren von 31, resp. 28° B. nicht mehr gelang. Diese so experimentell gefundenen Grenzen der Entzündungsgefahr dürfen aber immer noch nicht als die untersten betrachtet werden, indem in praxi durch zufällige Umstände, heiſsere Jahreszeit, geeigneteres Mengenverhältnis von Säure und Emballage, und noch feinere und dichtere Beschaffenheit der letzteren, die Bedingungen für eine Selbstentzündung noch günstiger liegen können. Jedenfalls ist anzunehmen, daſs bei einem Zustande noch stärkerer Austrocknung des Heues oder Strohes mit der Verdünnung der Säure noch weiter heruntergegangen werden kann und somit also auch noch schwächere Säuren als von 32, resp. 29° B. unter Umständen feuergefährlich werden.

Da die schwächsten der handelsüblichen Sorten von Salpetersäure und Scheidewasser nicht unter 1,32 spez. Gew., entsprechend $35^1/_2$° B., besitzen, und da schwerlich, schon aus ökonomischen Gründen, noch wasserreichere Sorten, welche unter 30° B. (Wassergehalt = 61 p. c.) herabgehen, verschickt werden dürften, so ist bei der jetzigen Verpackungsweise mit Strohumhüllung in Körben wie in Kisten, alle überhaupt zum Versandt gelangende Salpetersäure als schlechthin feuergefährlich zu bezeichnen. Ob und wieweit bei künftigen Verpackungsvorschriften das Stroh durch ein unverbrennliches Material, wie z. B. Infusorienerde, Schlackenwolle u. dergl. zu ersetzen ist, muſs der Entscheidung der zuständigen Behörden überlassen werden.

Eine fernere Beschäftigung mit Versuchen auf dem betretenen Gebiete wird sich mit der, wenn auch nicht unmittelbar praktischen, so doch an sich interessanten Frage zu befassen haben, unter welchen Umständen überhaupt noch Entzündungen durch Salpetersäure herbeigeführt werden können.

Dahingehende Versuche, bei welchen statt Heu oder Stroh auch andere vegetabilische Stoffe, namentlich auch ganz reine Pflanzenfaser, Baumwolle, Papier, Cellulose u. dgl., zu verwenden, die Trocknung auch bei höheren Wärmegraden vorzunehmen und die Versuche selbst wieder bei verschiedenen Temperaturen anzustellen sein würden, sind bereits eingeleitet und kann hierüber vielleicht in einer späteren Mitteilung berichtet werden. (Chem. Ind. **8**. 173—74. Ende Juni. [16. Mai.] Karlsruhe.)

Anwendung der Elektrizität zur Kondensation des Hüttenrauches, nach ALFRED O. WALKER. Vor einigen Jahren wurde von Prof. O. J. LODGE in Liverpool eine lehrreiche öffentliche Vorlesung gehalten über „Staub". In dieser Vorlesung hob derselbe die von ihm entdeckte höchst auffallende Wirkung der Elektrizität auf in der Luft fein zerteilten Staub ganz besonders hervor.

Läſst man z. B. unter einer Glasglocke etwas Magnesium verbrennen, so füllt sich die Glocke mit einem dicken weiſsen Rauche von Magnesia, welcher unter gewöhnlichen Umständen eine ziemlich lange Zeit dazu braucht, um sich zum Absatze zu bringen.

Wenn aber in die Glasglocke ein metallischer Leiter (also am einfachsten ein Kupferdraht) geführt wird, welcher mit dem einen Pole einer Elektrisiermaschine in Verbindung steht, und welcher unter der Glocke in einer oder in mehreren spitzen Nadeln endigt, während der andere Pol der Maschine mit der Erde in Verbindung gebracht wird, so entsteht, sobald die Maschine in Gang gesetzt wird, eine sehr starke Einwirkung auf den Magnesiastaub. Man sieht, daſs der weiſse Nebel augenblicklich stark zu wirbeln anfängt, besonders in der Nähe der Metallspitzen; die feinen Teilchen setzen sich aneinander; aus dem Nebel entsteht förmlich ein feiner Schnee, der sich rasch, namentlich an den Wänden der Glasglocke, absetzt. Nach wenigen Sekunden ist der schwebende Rauch ganz verschwunden.

Ein ähnliches Experiment läſst sich auch mit anderen Substanzen ausführen, so z. B. mit einem dicken Rauche von brennendem Teer oder gar mit Papierrauch. Man bekommt immer

dieselbe Einwirkung, und mag der Rauch- oder Staubnebel noch so fein zerteilt und schwer absetzbar sein, so wird er doch von der von den Metallspitzen ausströmenden Elektrizität sofort verdichtet.

Dies alles wurde von dem Prof. LODGE in seiner Vorlesung erörtert und durch Experimente klar gezeigt. Diese Vorlesung wurde später in dem englischen Journale „Nature" weiter veröffentlicht und kam auf diese Weise u. a. auch WALKER zur Kenntnis. Derselbe ist Mitglied der wohlbekannten Firma von WALKER, PARKER & Co., den größten Bleiproduzenten und Bleifabrikanten Englands und Besitzern von mehreren großen Werken, und ihm leuchtete es sofort ein, daß durch diese Beobachtungen des Prof. LODGE ein ausgezeichnetes Mittel dargeboten sein könnte, den Bleirauch oder „Flugstaub" zu kondensieren und zu gewinnen.

Diese Idee ist auch sofort dem Prof. LODGE mitgeteilt worden, und nach einiger Unterredung mit ihm sind alsbald Versuche angefangen. Auf der großen, seiner Firma angehörigen Bleihütte Dee Bank Lead Works zu Bagillt in Flintshire hat WALKER seit einigen Monaten unter Mitwirkung des dortigen Betriebsdirektors W. M. HUTCHINGS und mit betreffendem wissenschaftlichen Beistande von Prof. LODGE, eine längere Reihe von Versuchen ausgeführt, wodurch er vollkommen bewiesen hat, daß auf den Hüttenrauch in den Kanälen der Hütte ganz dieselbe Wirkung hervorgebracht werden kann, wie auf den Magnesiarauch unter der Glasglocke.

Zu diesen Versuchen benutzte WALKER nicht die Kanäle selbst, weil darin die genaue Beobachtung des Vorganges nicht so gut möglich gewesen wäre. Es wurde an einem Punkte des Hauptkanales, nicht weit von den Öfen, eine seitliche Öffnung gemacht und darin ein kleinerer Kanal aus Holz angebracht, in welchem Glasfenster waren, damit man hindurchsehen konnte. Durch einen entsprechenden Schieber am Hauptkanale konnte nun nach Wunsch eine beliebige Menge des Rauches gezwungen werden, in diese hölzerne Leitung zu treten und durch dieselbe hindurch in die Luft auszuströmen. Durch gänzliches Schließen dieses Schiebers konnte man also die ganze Pressung des Rauches einer großen Reihe von Öfen durch diese Leitung bringen, wodurch ein sehr starker und schneller Strom der Hüttengase für die Beobachtung erhalten wurde. An dem äußeren Ende der Leitung war auch ein Schieber so angebracht, daß, nachdem der kleine Kanal mit Rauch angefüllt war, derselbe zur Ruhe gebracht werden und also in der so geformten kleinen Kammer der Beobachtung bequem überlassen werden konnte.

Die bei den Versuchen angewendete Elektrisiermaschine war eine Induktionsmaschine nach dem System von VOSS, mit rotierender Glasscheibe von 18 Zoll Durchmesser. Sie war in einer kleinen Kammer neben dem kleinen Versuchskanale aufgestellt. Ein isolierter Kupferdraht führte zu dem oberen Ende des in den Kanal herabhängenden Leiters, aus einer etwa $^1/_4$ Zoll dicken Kupferstange bestehend, welche durch eine $^3/_4$ Zoll breite Glasröhre hindurchging, um den Rauch möglichst davon abzuhalten. Dieser Leiter hing bis zur Mitte des Kanales herab und war zwischen zwei sich gegenüber liegenden Fenstern angebracht. An seinem unteren Ende, wo er aus der Glasröhre herausragte, wurden dann verschieden konstruierte Einrichtungen zum Ausströmenlassen der Elektrizität durch Metallspitzen angehängt und versucht. Kupferne Stangen, einfache, gekreuzt oder auch zu Ringen umgebogen und mit vielen Nadelspitzen versehen, wurden abwechselnd angewendet.

Nach Überwindung einiger kleinen Schwierigkeiten mit der Isolation des Drahtes und des in dem Kanale hängenden Leiters fielen die Versuche durchweg äußerst befriedigend aus.

Ließ man den kleinen Kanal sich mit Rauch anfüllen und schloß man dann die Schieber beim Einlasse und beim Ausgange, so konnte man durch die Fenster sehen, daß, sowie die Maschine im Gange war, der Nebel des Bleirauches sich unter starkem Wirbeln in Schnee verwandelte und die Kammer sich sehr rasch klärte. Ließ man den Rauch aber mit voller Geschwindigkeit den kleinen Kanal durchströmen und an die Luft austreten, so sah man beim Ausgange die Wirkung der Elektrizität ebenso auffallend, indem sich der austretende Flugstaub gänzlich veränderte, flockig wurde und bei ruhiger Luft sich schnell zu Boden senkte. Unterbrach man plötzlich den Rauchstrom durch den kleinen Kanal, während man durch die Endöffnung in denselben hineinschaute, so sah man, wie der Rauch, welcher an den Metallspitzen vorbeigeströmt war, sich in weiterer Entfernung von denselben rasch absetzte, indem er fast ganz aus Flocken bestand. Kurzum, es wurde vollauf bewiesen, daß, sei es in einer verhältnismäßig ruhigen Kammer oder sei es im vollsten Zuge des Kanals und unter allen obwaltenden Verhältnissen von Hitze, Wasserdampf und Säure, die Wirkung der ausströmenden Elektrizität ebenso entschieden war, wie unter der Glasglocke auf dem Vorlesungstische.

Es kommt nur darauf an, daß die Isolation bis mitten im Kanale so gut ist, wie möglich, und daß man eine genügende Anzahl von Metallspitzen thunlichst gleichmäßig über den Kanaldurchschnitt verbreitet. Die Spitzen, sowie die dieselben tragenden Metallstangen besetzen sich stark mit Flugstaub. Das scheint aber gar keine nachteilige Wirkung zu haben oder höchstens erst nach längerer Zeit; und sollte sich die Notwendigkeit zeigen, so kann sehr leicht die Einrichtung so getroffen werden, daß der in dem Kanal hängende Teil des Apparates in wenigen Minuten herausgehoben und abgebürstet werden kann.

WALKER hat demnach seitens seiner Firma die Einführung dieses Verfahrens im vollsten

betriebsmäßigen Maßstabe beschlossen. Es werden jetzt zwei größere Elektrisiermaschinen speziell konstruiert, welche mittels einer kleinen Dampfmaschine von einer Pferdekraft getrieben werden sollen. Diese Maschinen sind stärkere Induktionsmaschinen nach dem System von WIMSHURST und haben Glasscheiben von fünf Fuß Durchmesser. Wie bekannt, ist diese WIMSHURST-Maschine von dem Feuchtigkeitszustande der Luft fast ganz unabhängig und dabei so einfach in allen Teilen, daß sie sich ganz besonders gut dazu eignet, stark und konstant getrieben zu werden.

Der Rauch im Hauptkanale soll hintereinander und nach Zwischenräumen von einigen Metern zwei oder vielleicht auch drei Reihen von Metallspitzen passieren, so daß die starke Einwirkung von der ersten Reihe noch von den folgenden unterstützt und fortgesetzt werden soll, worauf der stark flockige Flugstaub sich im Kanäle recht bald absetzen wird.

WALKER hat für England, sowie für die meisten anderen Länder Patente genommen, welche sich nicht auf Bleirauch beschränken, sondern sich auf allerlei metallische Dämpfe etc. erstrecken, wie z. B. Zink, Zinkweiß und Quecksilber.

Es wird gar keinem Zweifel unterliegen, daß dieses neue und schöne Hilfsmittel zur Flugstaubkondensation sich sehr bald auf allen Bleihütten einbürgern wird. Ein großer Vorteil dabei ist, daß zu seiner Anlage und Anwendung eine so verhältnismäßig kleine Ausgabe nötig, und daß bei seinem Betriebe gar keine Störung im gewöhnlichen Gange der Hütte herbeigeführt werden wird.

Bei allen vorgeschlagenen mechanischen Kondensationsverfahren ist erstens eine große Anlage nötig zum Anschaffen des Apparates, ferner große Betriebskosten, und endlich ist man dann großen Störungen und Unregelmäßigkeiten des Zuges ausgesetzt. Lange Kanäle und große Kammersysteme sind ebenfalls sehr kostbar, auch ist man damit wegen des Zuges auf gewisse Grenzen hingewiesen, und im besten Falle ist der Metallverlust noch sehr bedeutend. Daher kommt es, daß auch diejenigen Hütten, die am besten mit solchen Kanälen und Kammern versehen sind, immer noch jährlich enorme Summen Geldes in Gestalt von Bleirauch entweichen sehen.

Bei dem Verfahren von Herrn WALKER im Gegenteil wird auch ein ziemlich kurzer Kanal Bedeutendes leisten können, weil der flockige elektrisierte Flugstaub sich bald absetzen wird, anstatt im stande zu sein, wie im gewöhnlichen Falle, auf sehr große Entfernungen fortgerissen zu werden.

Für die ganze Anlage, auch für die größte Hütte, werden die Kosten sehr gering sein, denn sie beschränken sich auf das Anschaffen von zwei Elektrisiermaschinen nebst Leitungen und von einem kleinen Dampf- oder sonstigen Motor von ungefähr einer Pferdekraft. (B.- u. H.-Ztg. **44.** 253—54.)

Seife zum Waschen mit Seewasser oder mit kalkhaltigem Wasser, von NAUX und DUBREUIL. Die Vff. haben sich folgendes Verfahren patentieren lassen. Ansatz: 125 kg Palmöl, 315 kg Palmkernöl oder Kokosöl, 60 kg Olivenöl. In einem Kessel werden die 125 kg Palmöl und 60 kg Olivenöl mit kaustischer Sodalauge verseift, dann mit Salz getrennt und der Kern auf Unterlauge absetzen gelassen. In einem anderen Kessel macht man eine Leimseife von 315 kg Palmkern- oder Kokosöl. Als Lauge dient eine auf 25° B. gebrachte Lösung von 58 kg englischer kaustischer Soda und 42 kg kohlensaurer Soda (Solvay). Die Palmölkernseife wird alsdann zu dieser Leimseife gegeben und die Mischung durch energisches Krücken bewerkstelligt. Dann streut man 25 kg helles Harz, zu Pulver zerstoßen, über diese Mischung, giebt 40—50 l kohlensaure Potaschlauge von 25° B. hinzu, krückt gut durch und läßt das Ganze etwa eine Stunde lang bei schwachem Feuer sieden. Die Seife wird dann mit kaustischer Sodalauge abgerichtet. Inzwischen macht man eine Mischung von 15 kg Soda (Solvay), 15 kg doppeltkohlensaurem Natron, 75 kg Wasserglas von 34—36° B., 2 kg 500 g schwefelsaurem Eisen in Wasser gelöst und so viel Wasser, daß die Lösung 28—30° B. wiegt. In einem anderen Gefäße mischt man 6 kg Zuckersatz, 500 g gewaschenen Ruß, 2 kg Terpentinöl und fügt 5 kg aufgelöste Ammoniaksoda hinzu. Diese beiden Kompositionen werden langsam unter fleißigem Umrühren der Seife zugesetzt. Die Seife wird demnach fertig gesotten und mit 25grädiger kaustischer Sodalauge reguliert. Sobald dieses geschehen und die Seife dick ist und guten Druck zeigt, fügt man folgende Mischung bei: 2,50 kg Gummiarabicum aufgelöst, 1,25 kg Salmiakgeist, 300 g Carbelsäure, 225 g Alizarinkrystalle in Sprit gelöst, 3 kg Leinsamenmehl mit Kalkwasser zu Brei verrührt, 1 kg Terpentinöl. Man krückt, während man vorstehende Komposition nach und nach in kleinen Mengen in den Kessel giebt, die Seife fortwährend gut durch. Zum Schluß werden noch 10 kg doppeltkohlensaures Natron, fein zerpulvert, durch ein Sieb auf die Seife geschüttet und das Ganze gut verkrückt. Die Seife wird, wenn sie auf 85° C. erkaltet ist, in Holzformen gegossen. (Seifenfabrikant. 1885. 147).

Über tierisches und pflanzliches Pepsin, von O. SCHADE. Einige Versuche, die Vf. in jüngster Zeit mit verschiedenen Pepsinen des Handels anzustellen Veranlassung hatte, führten ihn zu vergleichenden Untersuchungen zwischen den zahlreichen Pepsinpräparaten ani-

malischen Ursprungs — einmal untereinander — und weiter mit einem Pepsin vegetabilischer Herkunft, dem Papayotin.

Dargestellt wird das animalische Pepsin bekanntlich, indem man die Magen frischgeschlachteter Schweine, Kälber oder Schafe, die vorher von Schleim und Speiseresten gereinigt wurden, durch Aufkratzen der Labdrüsen und kräftiges Schütteln mit wenig lauwarmem Wasser ihres Labsaftes entleert, diese pepsinhaltige Flüssigkeit dann verdünnt, filtriert und mit Quecksilberchlorid oder Bleiacetat ausfällt. Der resultierende Niederschlag wird dann auf einem Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen, danach in Wasser suspendiert, und nun ein lebhafter Schwefelwasserstoffstrom hindurchgeleitet. Die an das Metall gebundene organische Substanz, hier also das Pepsin, geht dadurch in Lösung, und das betreffende Metall wird als Sulfid ausgeschieden; von diesem wird abfiltriert, das Filtrat bei einer Temperatur von höchstens 50° C. zur Sirupdicke eingedampft, und dann das Pepsin durch Alkohol abgeschieden. Alle so hergestellten und im Handel befindlichen Pepsine erfahren dann einen Zusatz von Milchzucker, die französischen Präparate von Dextrin oder auch Stärkemehl. Wenn trotz dessen von 100 p. c. Pepsin in der Folge die Rede sein wird, so drücken diese 100 p. c. nicht aus, dafs das in Rede stehende Pepsin ein absolutes Pepsin ist, sondern es wird damit gesagt, dafs ein Teil des so bezeichneten Pepsins 100 Tle. festes Hühnereiweifs in flüssige Form überzuführen vermag.

Vf. will hier die zur Zeit besten deutschen Fabrikate, das FINZELBERG'sche aus der chemischen Fabrik zu Andernach und das von FRIEDR. WITTE aus Rostock, besprechen. Das FINZELBERG'sche schmeckt rein süfs, es ist staubtrocken und, wie Vf. noch hinzufügen will, von unbegrenzter Haltbarkeit; Vf. hat es nach Jahresfrist stets noch von derselben Aktionsfähigkeit befunden, wie unmittelbar nach Empfang aus der Fabrik; das WITTE'sche Präparat ist etwas hygroskopisch, zeigt einen schwach salzigen Geschmack und ist, wie durch Silberlösung leicht nachweisbar, reichlich mit Natriumchlorid vermischt; beide Proben sind 100prozentig. Ein drittes Präparat ist ein amerikanisches Fabrikat und führt den Namen „KARL L. JENSEN's Krystall-Pepsin"; es ist eine in gleichmäfsige Stückchen zerstofsene Lamellenform (ein krystallisiertes Pepsin giebt es der Natur des Stoffes nach nicht) und ist ein 300proz. Pepsin; die Annoncen bezeichnen es als ein 700prozentiges. Ein deutsches Krystallpepsin, gleichfalls zerstofsene Lamellen, löste 185 p. c. Eiweifs, die französischen und italienischen Präparate haben nur 45 bis 70 p. c. Lösungsfähigkeit. Die Versuche sind nach der von GEISSLER in Dresden angegebenen Methode in der Weise angestellt, dafs 10 g gekochtes und gleichmäfsig zerriebenes Hühnereiweifs mit 1 dg Pepsin und 150 g 0,2 prozentige Salzsäure (1,2 der officinellen Säure auf 150 Wasser) bei 40° C. digeriert wurden. Die Lösung war bei dem FINZELBERG'schen Präparate nach drei ein halb Stunden, bei dem WITTE'schen nach fünf Stunden eine vollständige; bei dem amerikanischen Pepsin wurden, da es als ein 700prozentiges angekündigt war, 70 g des wie oben hergerichteten Eiweifses zum Versuch verwendet; nach sechsstündiger Digestion blieben 40 g Rückstand, gelöst sind also 300 p. c.; hierbei ist aber nicht aufser acht zu lassen, dafs wohl 30 g Eiweifs gelöst, aber nicht in Pepton übergeführt sind, während bei dem Versuche mit dem FINZELCEG'schen und ebenso mit dem WITTE'schen Pepsin die Peptonbildung zweifellos ist. Der Beweis ist leicht erbracht; Man filtriert die erhaltenen Eiweifslösungen und setzt sehr vorsichtig Salpetersäure tropfenweise zu; in dem FINZELBERG'schen Präparat wird durch die Salpetersäure keine Veränderung herbeigeführt (ebenso verhält sich das WITTE'sche), während bei dem amerikanischen Präparat schon der erste Tropfen Salpetersäure deutliche Flockenbildung erzeugt und damit die Gegenwart von unverändertem Eiweifs beweist. Die deutschen Fabrikate sind also die wirksameren.

Das einzige bisher dargestellte Pflanzenpepsin ist das Papayotin oder Papayin, obwohl dieser Stoff im Pflanzenreiche gar nicht so selten ist. Mit den abgezapften Flüssigkeiten aus den Bechern der Sarracenien und aus den kannenartigen Blattschläuchen der Nepenthesarten hat man beispielsweise sehr erfolgreiche künstliche Verdauungsversuche angestellt (Aus FERDINAND COHN's: „Die Pflanze"); unsere Pinguicula ist eine bekannte fleischfressende und fleischverdauende Pflanze, ebenso die Utricularia- und Aldrovandaarten, und bei unserem Sonnentau kann jeder diesbezügliche Beobachtungen selbst machen; man sieht an den drüsenartigen Wimperköpfchen der Blätter deutliche Tröpfchen, welche aus einem süfsen, klebrigen Saft bestehen, der die Insekten anlockt und festhält.

Ist ein Insekt gefangen, so ändert sich sofort die chemische Beschaffenheit der Flüssigkeit, sie wird stark sauer, die Tropfen wachsen unter unserem Auge, die Wimperdrüsen scheiden Buttersäure, Ameisensäure und Pepsin aus, und nun ist die Flüssigkeit ganz ähnlich dem Magensafte zusammengesetzt. Das Blatt schliefst sich dann über der gefangenen Beute fest zusammen, und es ist so zu sagen ein temporärer Magensack gebildet, der nach beendetem Verdauungsgeschäft sich zu neuem Raube wieder öffnet. Ausführliche Aufzeichnungen hierüber finden sich in DARWIN's Werk: „Die insektenfressenden Pflanzen." Bei allen diesen Pflanzen ist die Ursache der fleischauflösenden Wirkung, ganz wie bei dem animalischen Verdauungsprozesse, ein Ferment, das Pepsin. Dasselbe ist in besonders reichlicher Menge auch im Melonenbaume, Carica Papaya, enthalten und wird daraus gewonnen, daher auch der Name Papayotin. Die Papaya ist in den

Tropenländern ziemlich verbreitet, HUMBOLDT beschreibt den Baum näher in seiner „Reise in die Äquinoctialgegenden" (H. 335. Stuttgart 1859) und erwähnt schon die digestive Wirkung des Saftes, die auch den Eingeborenen wohl bekannt ist, und die sie für culinarische Zwecke insofern benutzen, als sie das Fleisch alter Tiere einige Tage vor der Zubereitung in die Blätter der Papaya hüllen oder mit dem Safte der Früchte bestreichen; das Fleisch wird dadurch mürbe und zart, wie das von jungen Tieren. Alle Teile der Pflanze enthalten diesen Verdauungsstoff, vorwiegend aber die Früchte vor ihrer vollendeten Reife, und daraus wird auch das Papayotin hergestellt. Die Früchte werden zu diesem Behufe ausgepreßt, der erhaltene Milchsaft wird mit Wasser verdünnt, zur Abscheidung der harzigen Stoffe einige Tage bei seite gesetzt, dann filtriert und das Ferment mit Alkohol ausgefällt; letzteres wird dann auf einem leinenen Beutel gesammelt, gut ausgedrückt und bei mäßiger Wärme getrocknet. So kommt es zu uns und wird hier durch Auflösen, Behandeln mit Knochenmehl und nochmaliges Ausfällen mit Alkohol gereinigt; es resultiert dann ein zartes, fast weißes Pulver.

Vergleichende Versuche zwischen Pepsin und Papayotin, oder, um eine Gruppierung auszudrücken, zwischen animalischem und vegetabilischem Pepsin ergeben mancherlei Abweichendes. Während das animalische Pepsin in salzsaurer Lösung mit Leichtigkeit koaguliertes Hühnereiweiß löst, findet bei dem vegetabilischen Pepsin unter denselben Bedingungen so gut wie gar keine Einwirkung statt: es wird nicht mehr Eiweiß gelöst, als von reinem Wasser bei 40 p. c.: hingegen werden in ganz schwach alkalischer Lösung — Vf. hat 0,15 prozentige Kalilauge (1,0 der officinellen Lauge auf 100,0 Wasser) angewendet — von 0,1 Pflanzenpepsin 10,0 koaguliertes Hühnereiweiß bei 40° in fünf Stunden völlig gelöst. Um dem Einwande zu begegnen, daß das Alkali vielleicht diese Lösung begünstige, hat Vf. Kontrollversuche mit der gleichen Lauge und dem gleichen Quantum animalischen Pepsins angestellt, da findet aber selbst bei Konzentration der Lauge nur ein Aufquellen und Gelatinieren der Eiweißstückchen statt, aber keine Lösung. Aus der wie oben hergestellten alkalischen Lösung fällen die Mineralsäuren mit Ausnahme der Phosphorsäure das Pflanzenpepsin nebst dem Eiweiß, während die organischen Säuren — Vf. hat mit Milchsäure, Ameisensäure, Weinsäure und Citronensäure operiert — keine Veränderung hervorrufen. Dieser Umstand veranlaßte den Vf., in einer 0,2 prozentigen milchsauren Lösung Eiweißverdauungsversuche vorzunehmen und er erzielte bei 40° nach fünf Stunden eine Auflösung von 22 p. c. Eiweiß. (Schluß folgt.)

Inhalt: Bendor, C., Studien über Salzlösungen 722. — Berthelot und Werner, Isomerie in der aromatischen Reihe 723. — Colson, Bildungswärme einiger Phtalate 725. — Friedländer, P., Nitrierung von Zimmtsäurederivaten 727. — Friedländer, P., und J. Mähly, Nitrierung von p-Nitrozimtsäure 728. — Gawalovski, A., Krystallisiertes Ammonmagnesiumphosphat; schwefelsaure Thonerde 721. — Gräff, F., Verb. von Nitrotoluidinen gegen reduzierende Substanzen 726. — Grimaux, E., Eiweißkörper und die Koagulation der Colloide 730. — Haass, R., Entzündung vegetabilischer Stoffe durch Salpetersäure 732. — Lafon, Ph., Digitalin 730. — Löwy, A., Einfl. der Temperatur auf die Filtration von Eiweißlösungen durch tierische Membranen 730. — Michaelis, A., und H. v. Soden, Triphenylphosphin 726; Anilide der o-Phosphorsäure 726. — Naux und Dubreuil, Seife zum Waschen mit Seewasser 734. — Olszewski, K., Siedender Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, atmosphärische Luft als Kältemittel 722. — Perkin, A. G., und W. H. Perkin, jun., Derivate der Anthrachinone 729. — Schade, O., Tierisches u. pflanzliches Pepsin 734. — Schiff, H., Sogen. Isophloridzin 729. — Schiff, R., Kapillaritätskonstanten 722. — Terrell, Geschichte der Weinfarbstoffe und der roten Pflanzenfarbstoffe 730. — Walker, A. O., Anwend. der Elektrizität zur Kondensation des Hüttenrauches 732.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraße 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 8 ist soeben zur Ausgabe gelangt.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 40. **Chemisches** 7. Oktober 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. Kanonnikoff, *Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen.* (Journ. pr. Chem. **31**. 321—63. Juni. Kasan.)

C. Reinhardt, *Verbesserter Kipp'scher Schwefelwasserstoffapparat.* Dieser Apparat zeigt folgende Vorzüge: 1. Die Neufüllung mit Schwefeleisen läfst sich bewerkstelligen, ohne die Säure ablassen zu müssen. 2. Die abgestumpfte Säure kann bequem, ohne den Apparat von der Stelle rücken zu müssen, abgelassen werden. 3. Steht der Apparat aufser Betrieb, so ist durch die Anordnung eines Glashahnes ein Zufluſs der Säure zum Schwefeleisen gänzlich ausgeschlossen. 4. Hat man die Gasentwicklung beendigt, so entweicht der Überschuſs des Schwefelwasserstoffgases durch einen oben auf dem Apparate angebrachten Absorptionsapparat, wodurch eine unnötige Belästigung des giftigen Gases vermieden wird. Fig. 1 zeigt einen etwa 20 cm weiten Kugelaufsatz *a* mit dem Hahne *b* und dem unten umgebogenen Abflusrohre *c*. Diese Umbiegung hat den Zweck, die spezifisch schwere Eisenchlorürlösung, welche unten sich ansammelt, nicht aufzurühren, was beim Inbetriebsetzen des Apparates stattfinden kann. In den Behälter *d* wird durch den Ansatz *h*, welcher mit einem Gummistopfen verschlossen ist, Schwefeleisen eingefüllt, während durch das Hahnrohr *i* das Schwefelwasserstoffgas in die zu fällende Lösung nach erfolgter Waschung geleitet werden kann. Die Ansätze *i* und *h* sind im Durchmesser gleich weit, so daſs man die Stopfen leicht wechseln kann. Da der Kugelaufsatz *a* drehbar ist, so kann man den Hahn *b* nach rechts, links, vorn oder hinten bringen. Das Gefäſs *d* steht durch die am Gummistopfen *e* angebrachten rinnenförmigen Einkerbungen mit dem Behälter *f*, welcher mit einem Ansatze und Abflufshahne *g* versehen ist, in Verbindung.

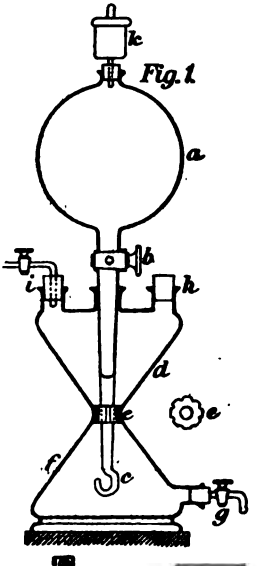


Fig. 1

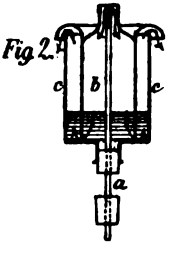


Fig. 2

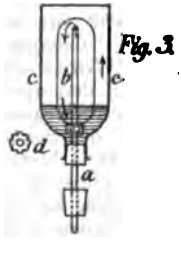


Fig. 3

Man stellt am besten den ganzen Apparat auf einen Holzklotz oder dergl., damit bequem unter den Hahn *g* ein zur Aufnahme der stumpf gewordenen Säure bestimmtes Gefäſs untergesetzt werden kann.

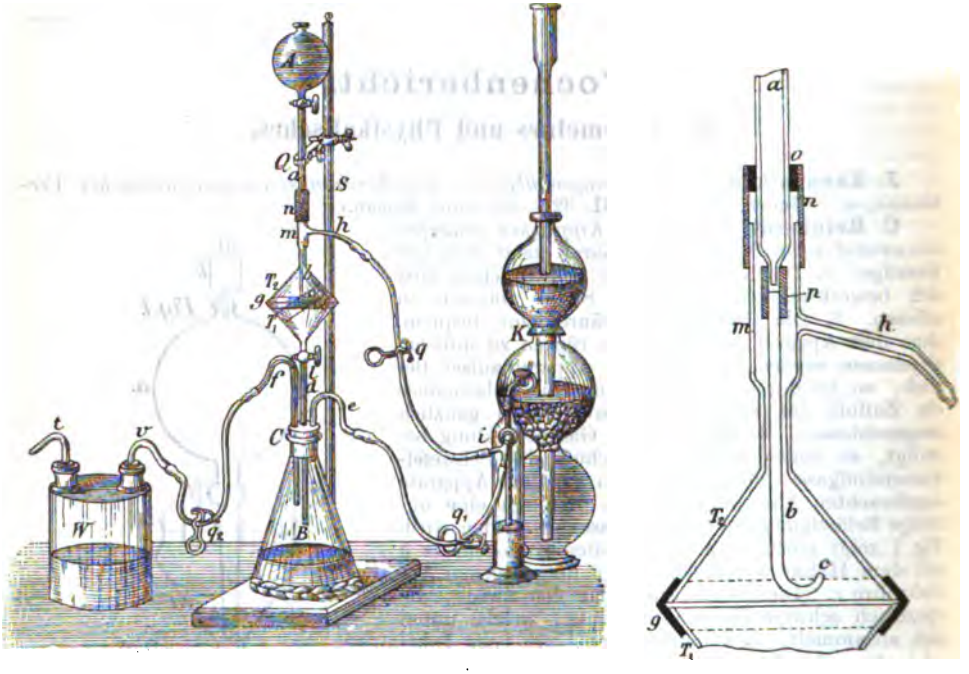
Oben auf dem Kugelaufsatze *a* sitzt ein mit etwas Kalilauge gefüllter Absorptions-

apparat *k*. Bei dem aus lackiertem Weifsbleche gefertigten Apparate Fig. 2 ist ein durch zwei Gummistopfen geführtes Glasrohr *a* mit dem oben geschlossenen, unten offenen und mit kleinen Einschnitten versehenen Hohlcylinder *b* verbunden; das Gas steigt durch das Rohr *a*, kommt in den Raum *b*, verdrängt darin die Kalilauge und tritt unten durch die Einschnitte, die Kalilauge durchstreichend, in den Raum *c*. Zu erwähnen ist noch, dafs der Behälter *b* oben mit einem kleinen Bleiringe belastet ist.

Fig. 3 zeigt eine Konstruktion, welche ganz in Glas ausgeführt ist. Das durch das Rohr *a* in den Raum *b* eintretende Gas tritt durch die an der Umfläche des Gummistopfens *d* angebrachten Rinnen in den oben ganz offenen Raum *c*.

Die Firma ALT, EBERHARDT und JÄGER in Ilmenau (Thüringen) hat sich bereit erklärt, diesen Apparat herzustellen. Der gefertigte Probeapparat ist tadellos und sehr preiswürdig zu nennen. (Pol. J. **257**. 73—74.)

Nikolaus von Klobukow, *Über einen neuen Laboratoriumsapparat für Arbeiten unter Luftabschluſs.* Der Hauptteil des Apparates besteht aus zwei Trichtern T_1 und T_2 (s. Fig. 1 und 2), deren Ränder mittels eines starken Gummibandes *g* luftdicht mit ein-



ander verbunden sind und denjenigen Raum (in der Folge kurzweg „Trichterraum" genannt) abschliefsen, in welchem die meisten der unter Luftabschluſs vorzunehmenden Operationen bewerkstelligt werden. An den unteren Trichter ist eine mit Glashahn versehene Röhre *d* angeschmolzen, welche durch eine der Öffnungen des dreifach durchbohrten weichen Gummistopfens *C* des Becherkolbens *B* hindurchgeht und nach Bedürfnis mehr oder weniger tief in den letzteren hineingeschoben werden kann. Das von der Röhre *d* Gesagte gilt ebenfalls für die Röhre *f*, welche den Becherkolben mit der Öffnung *v* der WOULF'schen Flasche *W* verbindet.

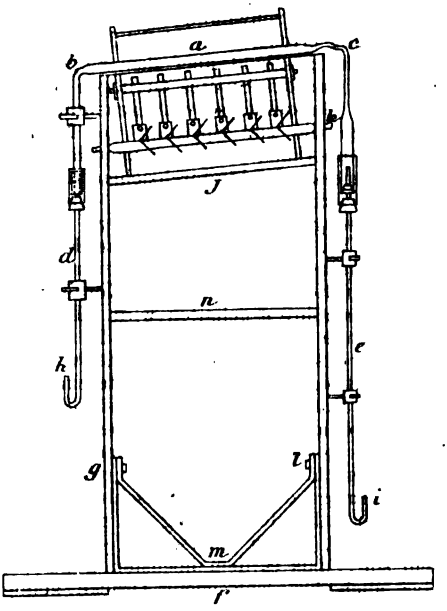
An den oberen Trichter ist eine Röhre *m* von gröfserem Durchmesser, an diese wieder eine seitlich angesetzte Röhre *h* angeschmolzen. Die erstere der genannten Röhren ist mittels des Schlauches *n* (wie aus Fig. 2 ersichtlich) mit dem Ansatzrohre *a* des Kugeltrichters *A* beweglich verbunden. Die zweite Röhre *h*, sowie die dritte, im Stopfen mündende kurze Röhre *e* dienen zur Verbindung des Trichterraumes, resp. des Kolbens *B*, mit einem Kohlensäureentwicklungsapparate *K* oder mit einer Quelle desjenigen Gases, mit welchem wir den Apparat zu füllen beabsichtigen.

Der Kugeltrichter *A* ist zur Aufnahme der in den Trichterraum einzuführenden Flüssigkeiten bestimmt; für den Kolben *B* verrichtet die Röhre *e* dieselbe Funktion, zu

welchem Ende sie selbstverständlich vom Schlauche $c\,q_1\,i$ getrennt und mit einem Trichter in Verbindung gebracht wird.

In Fig. 2 ist der axiale Durchschnitt des oberen Trichters und seiner Verbindungsstellen mit dem Kugeltrichter in gröfserem Mafsstabe abgebildet. Die verjüngte Spitze der Röhre a ist durch den Schlauch p mit einer engen Röhre b verbunden, welch letztere durch den Trichterhals hindurchgeht und unten bei c schnabelförmig nach oben gebogen ist. Bei o ist auf das Rohr des Kugeltrichters ein kurzes Stück eines dicken Gummischlauches aufgesetzt; auf dieses letztere die mit dem Teile m verbundene Gummiröhre n. Es ist nun einleuchtend, dafs man den Kugeltrichter mit der Röhre $p\,b\,c$ in der Öffnung o drehen kann, wenn der Schlauch n festgehalten wird, welche Einrichtung es ermöglicht, den bei c in beliebiger Stärke herausfliefsenden Flüssigkeitsstrahl die Wände des unteren Trichters berieseln zu lassen und dadurch das Auswaschen der in demselben befindlichen Substanz aufs vollkommenste auszuführen. Der Vf. beschreibt eingehend die Handhabung des Apparates und die Verwendung desselben. (Ztschr. anal. Chem. **24**. 395—99. Aug. [24. Febr.] München, Tech. Hochschule.)

H. N. Morse, *Ein Apparat zur Reinigung von Quecksilber durch Destillation im Vakuum.* Eine ca. 450 mm lange Verbrennungsröhre a ist an den Enden in der durch die nebenstehende Figur angegebenen Weise ausgezogen. An dem einen Ende b ist mittels Kautschukschlauchs die Röhre d befestigt, während das andere Ende c mit der Röhre e durch einen Stopfen luftdicht verbunden ist. Zur besseren Dichtung der beiden Verbindungen befindet sich über denselben ein kleines Näpfchen mit Quecksilber. Die Röhre e reicht in den unteren Teil von c etwas weiter hinein, wodurch sich der tiefere Teil von c mit Quecksilber füllen kann und der Stopfen vor dem heifsen Metall geschützt ist, welches herunterfällt. Die Entfernung zwischen b u. h ist ungefähr 770 mm, die Länge vom Rohre e von i an ist nicht geringer, als 825 mm. Die aufwärts gebogenen Enden von d und e besitzen eine Länge von 60 mm, welche genügt, um die gröfsten Schwankungen des Atmosphärendruckes auszugleichen. b und c sind unter einem solchen Schenkel zu a gebogen, dafs sie vertikal liegen, wenn das vordere Ende von a um ca. 15 mm (entsprechend dem inneren Durchmesser des Rohres) gegen das hintere Ende gehoben wird. Der Apparat ruht auf einem hölzernen Gestelle, Röhre a in einem Troge aus Schmiedeeisen.



Beim Gebrauche des Apparates wird das untere Ende der Röhre d in einen Cylinder, welcher das zu destillierende Quecksilber enthält, eingetaucht. Eine SPRENGEL'sche Pumpe, welche bei i angeschlossen ist, evakuiert den Apparat. Je nachdem man den Cylinder mit Quecksilber hebt oder senkt, kann man das Quecksilber in a in der geeigneten Höhe einführen. Darauf werden die Gasflammen angezündet und zunächst recht klein gehalten, um Erschütterungen in dem destillierenden Quecksilber zu verhüten. Ist die Röhre e durch das destillierende Quecksilber bis zu einer dem Barometerstande entsprechenden Höhe gefüllt, so stellt man die SPRENGEL'sche Pumpe ab und der Apparat wirkt dann automatisch. Wünscht man, eine gewisse Menge Quecksilber zu destillieren, so ist nur nötig, h in einen damit gefüllten Cylinder einzutauchen und die Gasflammen zu entzünden. Statt der SPRENGEL'schen Pumpe kann man ein zweites Glasrohr in der vertikalen Lage zu h anbringen, durch dieses a bis zum geeigneten Niveau mit Quecksilber füllen und dann destillieren, bis ein Vakuum erzeugt ist. (Amer. Chem. Journ. **7**. 60—62.)

U. Kreusler, *Thermoregulator.* Ein Rohr R (s. Fig. 1 u. S.) läfst man durch angemessenes Erhitzen bei a etwas zusammenlaufen, so dafs sich hier eine das Durchfallen des Schwimmers verhütende Verengung bildet. Hierauf wird die Röhre bei b mit der Feile durchschnitten. Mit Hilfe der recht sorgsam zentral gebohrten Korkringe K werden sodann beide Rohrenden in ihrer ursprünglichen Stellung dem T-Stück MNO eingefügt, doch so, dafs sie bei b einen etwa 0,5 mm messenden ringförmigen Spalt zwischen sich

lassen. Nachdem man sich überzeugt hat, dafs der Kopf des Schwimmers v ohne Anstand durch diese Stelle hindurchgeht, wird der Zwischenraum g mit Gipsbrei ausgefüllt. Den Schwimmer stellt man sich her, indem man an einen Glasfaden beiderseits wohl gerundete Knöpfchen anschmilzt. Das obere Kügelchen v, das eigentliche Ventil vorstellend und das Innere der Rohrstücke R nahezu ausfüllend, soll doch soviel Spielraum gestatten, dafs durch hier durchziehendes Gas eine kleine Flamme gespeist werden kann, was am besten vor dem Zusammenstellen des Apparates ausprobiert wird. Das untere Kügelchen, welches lediglich das Einsinken des Schwimmers verhüten soll, wird zweckmäfsig etwas kleiner genommen. Bei dem Quecksilbergefäfse G ist es wesentlich, dafs der Kork S quecksilberdicht schliefst und doch eine Verschiebung des Rohres R zuläfst, um den Quecksilberstand der gewünschten Temperatur anpassen zu können.

Das Leuchtgas tritt durch Rohr R ein, geht zunächst ungehindert durch den Ringspalt b und durch Rohr O zum Brenner. Das infolge der Erwärmung sich ausdehnende Quecksilber erreicht allmählich den Schwimmer, und beginnt diesen zu heben. Solange der Kopf des Schwimmers den Spalt noch nicht ganz erreicht hat, bleibt der Gaszutritt unbehindert; sobald aber das Kügelchen v in die Ebene des Spaltes zu liegen kommt, wird der Gaszufluſs so weit gehemmt, dafs nur noch die zur Speisung der Minimalflamme unerläfsliche Gasmenge längs des Schwimmerkopfes hindurchziehen kann.

Um sich vor den Gefahren eines plötzlich gesteigerten Gasdruckes zu sichern, schaltet Vf. in die Leitung eine Flasche g (Fig. 2) mit Glycerin ein, in welcher von dem nicht luftdicht schliefsenden Korke k eine weite Glasröhre c gehalten wird. Der dicht schliefsende Korkstopfen K hält in seitlicher Bohrung das mit Wassermanometer versehene Gaszuleitungsrohr r, in der Mitte ein kurzes weiteres Rohrstück. Dies soll lediglich dazu dienen, dem etwas engeren, aber erheblich längeren Rohre p, welches in dem Korke K leicht verschiebbar sein mufs, eine sichere, und vermöge des Kautschukschlusses bei m luftdicht haltende Führung zu geben. Das Glasrohr p, dessen Querschnitt so bemessen sein soll, dafs es dem höchsten Bedarfe an Gas auch bei schwachem Drucke genügt, trägt nahe der oberen Mündung den durchbohrten Pfropf q, und dieser endlich ein glockenförmig erweitertes Glasrohr nebst Manometer und einem seitlichen Ansatze für den Austritt des Gases. Das durch r einströmende Gas drückt den Flüssigkeitsspiegel und somit den aus einer hohlen Glaskugel gefertigten Schwimmer s nach unten. Die Bewegung überträgt sich durch einen in die Kugel gesteckten, gut gerichteten Draht auf das unten spitz zulaufende Glasröhrchen o; welches demnach um so tiefer in das Glasrohr p eintritt, je stärker der Gasdruck ist. Der zwischen beiden Rohren bleibende enge Zwischenraum vermindert die Durchgangsgeschwindigkeit des Gases um so mehr, je länger derselbe ist, somit auch, je gröfser der Gasdruck ist. (Chem. Ztg.; Polyt. Journ. **256**. 453—454.)

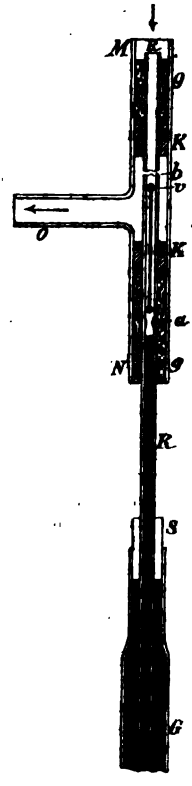


Fig. 1.

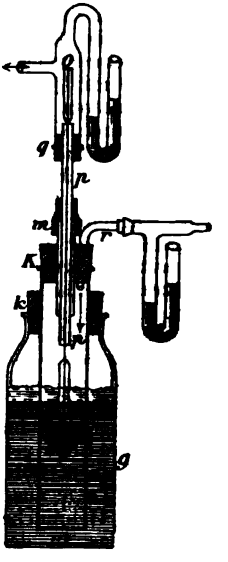


Fig. 2.

3. Anorganische Chemie.

G. Lunge, *Über die Existenz des Salpetrigsäureanhydrids in gasförmigem Zustande.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 457—65. Juli; C.-Bl. 1885. 474.)

G. Lunge, *Über die Wechselwirkung zwischen Stickoxyd und Sauerstoff unter verschiedenen Bedingungen.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 465—71. Juli; C.-Bl. 1885. 474.)

G. A. Ziegeler, *Über Darstellung der Phosphorsäure aus Phosphor.* Der Vf. empfiehlt, Phosphor mit etwas Jod zusammenzuschmelzen, bevor man ihn mit Salpetersäure oxydiert. Die Größe des Zusatzes von Jod hat sich nach der Konzentration der Säure, wie nach der herrschenden Lufttemperatur zu richten und dürfte zwischen 0,3 und 0,6 g auf 100 g Phosphor betragen. Der Vf. wendet auf 20 g Phosphor 130 g Salpetersäure vom spez. Gewichte 1,335 an; die Oxydation erfolgt in einigen Stunden. (Pharm. Centralh. **26**. 421—22.)

Harold B. Dixon und **Hubert F. Lowe**, *Zersetzung von Kohlensäure durch den elektrischen Funken.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 571—77. August; C.-Bl. 1885. 577.)

A. Joly, *Einwirkung der Borsäure auf einige Farbstoffe.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **5**. 140—43. Mai; C.-Bl. 1885. 164.)

V. H. Veley, *Über einige Schwefelverbindungen des Calciums.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 478—91. Juli; C.-Bl. 1885. 475.)

L. Troost, *Über die Dampfdichte des Thorchlorides und die Formel der Thorerde.* Der Vf. hat gezeigt, daß in dem Thoriummetaphosphat und anderen Salzen desselben Metalles die Thorerde als Protoxyd angesehen werden kann. Zugleich hat er die Gründe entwickelt, welche für die Formel eines Dioxydes $Th'.O_2$ sprechen ($Th' = 116{,}2$), anstatt der von Berzelius vorgeschlagenen Formel eines Protoxydes, ThO ($Th = 58{,}1$). Er hat dabei namentlich an die von Nilson ausgeführte Bestimmung der spezifischen Wärme des metallischen Thoriums erinnert.

Ein anderes wichtiges Moment zur Bestimmung der Formel ist die Dampfdichte der flüchtigen Verbindungen. Zu diesem Zwecke ist dieselbe für das Thoriumchlorid bestimmt worden. Der Vf. bediente sich der Methode von V. Meyer unter Anwendung von Stickstoff. Die Temperatur war die des siedenden Zinks. Es wurde auf diesem Wege die Dampfdichte des Thoriumchlorides: 5,90, 7,01 und 7,49 erhalten. Diese Zahlen stehen viel näher der Zahl 6,48, welche der Formel eines Protochlorides entspricht, als der Zahl 12,96, welche das Dichlorid verlangen würde. Es ergiebt sich hieraus für die Formel des Thoriumchlorides ThCl ($Th = 58{,}1$) und nicht $Th'Cl_2$ ($Th = 116{,}2$), und für die Thorerde ThO und nicht $Th'O_2$. Dies ist übrigens nicht der erste Fall, daß die Dampfdichtebestimmung zu anderen Resultaten führt, als die der spezifischen Wärme. Im vergangenen Jahre haben Nilson und Pettersson die Dampfdichte des Berylliumchlorides bestimmt und dadurch eine Zahl erhalten, welche der Formel eines Dichlorides, $BeCl_2$, entspricht, während die Bestimmung der spezifischen Wärme des metallischen Berylliums früher zu der Formel eines Sesquioxydes, Be_2O_3, geführt hatte. (C. r. **101**. 360—61. [3.*] August.)

Thomas Turner, *Über die Veränderung der Zusammensetzung des Gußeisens.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 474—78. Juli; C.-Bl. 1885. 503.)

J. Ville, *Über die Bildung des krystallisierten Zinkhydrates.* Krystallisiertes Zinkhydrat wurde zuerst durch sehr langsame Elektrolyse einer ammoniakalischen Lösung von Zinkoxyd dargestellt (Malaguti, Sarzeaud, Cornu). Hierzu ist sehr lange Zeit erforderlich, und die Ausbeute ist gering. Der Vf. hat ein einfacheres Verfahren aufgefunden, welches zu demselben Ziele führte. Es beruht auf der Einwirkung von Kali auf Zinkcarbonat und läßt sich wahrscheinlich auch auf andere unlösliche Carbonate anwenden, was der Vf. näher zu erforschen beabsichtigt. Man kann das neutrale oder auch die basischen Carbonate des Zinks anwenden. Das neutrale wurde hergestellt durch Einwirkung von Kohlensäure auf Zinkoxyd bei Gegenwart von Wasser. Die Einrichtung und Ausführung des Versuches ist ebenso wie die von Engel angegebene zur Darstellung des neutralen Magnesiumcarbonates (C. r. **100**. 444.)

Bei Behandlung mit Kali verwandelt sich das Salz schnell in krystallisiertes Zinkhydrat. Die Konzentration der alkalischen Flüssigkeit und die angewendete Menge üben einen großen Einfluß auf die Bildung der Krystalle aus. Eine zu konzentrierte Lösung erschwert die Krystallisation, jedenfalls wegen der zu raschen Umwandlung des Carbonates. Ein zu großer Überschuß von Kali würde das gebildete Hydrat aufgelöst erhalten. Der Versuch hat gezeigt, daß zur Erzielung einer schönen Krystallisation eine Kalilösung von $^1/_{10}$ am besten geeignet ist, und daß dieselbe in doppelt so großer Menge, als die Rechnung ergiebt, anzuwenden ist. Das Zinkcarbonat wird als feines Pulver in die Kalilösung gebracht und durch Schütteln gut damit gemischt.

Wenige Minuten später sieht man kleine Krystalle entstehen, deren Vergrößerung man unter dem Mikroskop verfolgen kann. Die Krystallisation ist sehr rasch: 20 bis 30 Minuten reichen aus, um sie zu vollenden; das Gesichtsfeld des Mikroskops ist mit prismatischen Krystallen erfüllt. In Ermangelung von neutralem Carbonat kann man auch Zinkhydrocarbonat anwenden; man wendet dann ebenfalls eine Kalilösung von $^1/_{10}$,

oder besser von $^1/_{20}$ an, in doppelter Menge, als die Theorie verlangt. Die Krystallisation ist weniger rasch, als bei neutralem Carbonat.

Die so erhaltenen Krystalle sind in Wasser unlöslich, lösen sich in Säuren ohne Aufschäumen und ebenso in Kalilauge. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $ZnO . H_2O$.

Je nach den Umständen erhält man die Krystalle als Prismen oder als Modifikationen derselben in Gestalt von mehr oder weniger flachen und abgestumpften Oktaedern. Diese scheinen mit den von CORNU (1863) erhaltenen identisch zu sein. Unter den oben angegebenen Bedingungen giebt das neutrale Zinkcarbonat eine sehr schöne Krystallisation, welche nur aus Prismen besteht, das Hydrocarbonat dagegen liefert modifizierte Prismen. Abänderungen der angewendeten Menge der Kalilösung bewirken Modifikationen der Krystallform. Auch ist Rücksicht zu nehmen auf die Bildung von Kaliumzinkat und den Einfluſs dieses sekundären Produktes, besonders, wenn man Hydrocarbonat anwendet. Eine gewisse Zahl von Beobachtungen giebt hierüber einige Aufklärung.

1. Wenn man die Menge des Kali vermehrt, so giebt das neutrale Zinkcarbonat ein Gemenge von Prismen und Modifikationen; für gewisse Verhältnisse treten letztere nicht auf. Dieses Resultat kann nur der Einwirkung des auf Kosten eines Teiles des Zinkcarbonates gebildeten Kaliumzinkates zuzuschreiben sein.

2. Ein Gemenge von Zinkcarbonat und Hydrat, frisch gefällt und ausgewaschen, giebt mit Kali ein Gemenge von Prismen und Modifikationen oder auch nur Modifikationen, je nach den Verhältnissen.

3. Eine hinreichend konzentrierte Lösung von Kaliumzinkat giebt mit neutralem Carbonat modifizierte Prismen. Unter denselben Bedingungen liefert das Hydrocarbonat modifizierte Prismen innerhalb eines amorphen Magma, welches aus Zinkhydrat und Hydrocarbonat besteht.

4. Wenn man die Menge des Kali entsprechend vermehrt, so giebt das Hydrocarbonat Prismen zugleich mit einer geringen Menge der amorphen Masse und wenig modifizierten Krystallen.

Diese Thatsachen gestatten, die Gestaltänderung der Krystalle zu erklären.

Wenn man mit neutralem Zinkcarbonat arbeitet und eine ziemlich konzentrierte Kalilösung in hinreichender Menge anwendet, so ist die Einwirkung des Kali überwiegend, und Kaliumzinkat bildet sich in zu geringer Menge, um einen Einfluſs ausüben zu können; in diesem Falle krystallisiert das Hydrat in Prismen.

Wenn man Zinkhydrocarbonat anwendet, so befindet sich das Kalium direkt in Berührung mit einer groſsen Menge Hydrat, mit welchem es sogleich Zinkat bildet; die alkalische Lösung wird schwächer, und die direkte Einwirkung des Kali auf das Carbonat ist gering oder Null, wegen der verhältnismäſsig groſsen Menge des entstandenen Zinkats; in diesem Falle überwiegt die Einwirkung des Zinkats auf das Carbonat, und man erhält modifizierte Prismen.

Auf dieselbe Weise erklären sich die Formänderungen, wenn man die Quantität der Kalimenge abändert. (C. r. **101**. 375—78. [3.*] August.)

T. E. Thorpe, *Über die Sulfide des Titans.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 491—93. Juli; C.-Bl. 1885. 503.)

4. Organische Chemie.

G. Th. Gerlach, *Über Alkohol und Gemische aus Alkohol und Wasser. I. Wärmeentwicklung beim Mischen von Alkohol und Wasser.* Über die Mischungswärme, welche beim Mischen von Alkohol und Wasser frei wird, haben DUPRÉ und PAGE (**70**. 711 und **71**. 114) Versuche angestellt. Vf. giebt folgende Tabelle an:

Gewichtsproz. absoluter Alkohol	Gewichtsproz. Wasser	Temperaturerhöhung beim Mischen
100	0	0° C.
90	10	2,257° C.
80	20	3,369
70	30	4,676
60	40	6,280
50	50	7,525
45	55	7,910
40	60	9,000
30	70	9,140
20	80	8,273
10	90	5,060
0	100	0

II. *Spezifische Wärme des Alkohols und seiner wässerigen Lösungen.*

Gewichtsproz. an Alkohol	Nach DUPRÉ und PAGE spez. Wärme des Wassers = 100 zwischen 18 u. 28° C.	Berechnete mittlere hypothetische spez. Wärme	Differenz	Nach H. SCHÜLLER spez. Wärme d. Wassers = 1 zwischen 40 und 18° C.	Nach WINKELMANN zwisch. 17,40 und 20,5° C.
00	60,430	60,430	0	0,6120	0,6025
90	65,764	64,387	1,377	0,6638	0,6746
80	71,690	68,344	3,346	0,7251	0,7389
70	78,445	72,301	6,144	0,7845	0,8060
60	84,332	76,258	8,074	0,8428	0,8662
50	90,633	80,215	10,418	0,9061	0,9243
45	94,192	82,193	11,999	0,9493	0,9872
40	96,805	84,172	12,633	0,9806	—
30	102,602	88,129	14,473	1,0260	1,0337
20	104,362	92,086	12,276	1,0436	1,0474
10	103,576	96,043	7,533	1,0324	1,0302
5	101,502	—	—	—	—
0	100	100	0	1	1

III. *Ausdehnung des absoluten Alkohols und seiner wässerigen Lösungen durch die Wärme.*

	Volum nach KOPP	Volum nach GAY-LUSSAC
bei 0° C.	1,000	1,000
5	1,00523	1,00555
10	1,01052	1,01143
15	1,01585	1,01751
20	1,02128	1,02334
25	1,02680	1,02915
30	1,03242	1,03474
35	1,03817	1,04028
40	1,04404	1,04568
45	1,05006	1,05085
50	1,05623	1,05602
55	1,06257	1,06101
60	1,06910	1,06596
65	1,07584	1,07074
70	1,08278	1,07584
75	1,08994	1,08011
80	1,09735	

(Schluſs folgt.)

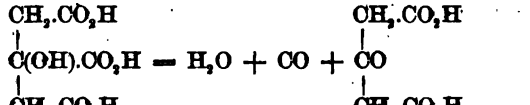
(Chem. Ind. **8**. 240—46.)

IV. *Spezifische Gewichte des absoluten Alkohols und seiner Mischungen mit Wasser, sowie über die beim Mischen eintretende Volumveränderung.* Vf. führt die in verschiedenen Ländern gebräuchlichen Methoden der Prüfung des Weingeistes auf seine Stärke an, giebt die Tabelle von GILPIN (Transact. of the royal Society of London 1792—1794) über die spez. Gewichte von Mischungen aus Alkohol und Wasser bei 60° an und stellt folgende Tabelle zusammen.

(Siehe Tabelle nächste Seite.)

Prozente	Bezüglich auf Volumprozente							Bezüglich auf Gewichtsprozente			
	Tralles $\frac{60^{\circ}\text{ F.}}{39{,}83^{\circ}\text{ F.}}$	Brix $\frac{15{,}55^{\circ}\text{ C.}}{15{,}55^{\circ}\text{ C.}}$	Gay-Lussac $\frac{15^{\circ}\text{ C.}}{15^{\circ}\text{ C.}}$	Rudberg $\frac{15^{\circ}\text{ C.}}{15^{\circ}\text{ C.}}$	Verdichtung, wenn das Volum nach d. Mischen = 100 gesetzt ist	v. Baumhauer $\frac{15^{\circ}\text{ C.}}{4^{\circ}\text{ C.}}$	Fownes $\frac{60^{\circ}\text{ F.}}{60^{\circ}\text{ F.}}$	Mendelejeff $\frac{15^{\circ}\text{ C.}}{4^{\circ}\text{ C.}}$	Volum von 100 Gew-Tln. vor dem Mischen	Volum von 100 Gew.-Tln. nach dem Mischen	Volum vor dem Mischen, wenn das Volum nach d. Mischen = 100	Volum nach dem Mischen, wenn das Volum vor dem Mischen = 100
100	7 939	7 946	7 947	7 947	0,00	7 940	7 938	79 367	125,997	125,997	100	100
95	8 157	8 164	8 168	8 168	1,18	8 121	8 089	80 862	124,697	123,668	—	99,172
90	8 332	8 339	8 346	8 346	1,94	8 283	8 228	82 246	121,397	121,587	101,498	98,531
85	8 488	8 496	8 502	8 502	2,47	8 432	8 357	83 543	—	—	—	—
80	8 631	8 639	8 645	8 645	2,87	8 572	8 483	84 792	120,797	117,936	102,425	97,629
75	8 765	8 773	8 779	8 779	3,19	8 706	8 603	86 006	—	—	—	—
70	8 892	8 900	8 907	8 907	3,44	8 838	8 721	87 199	118,198	114,690	103,069	97,022
65	9 013	9 021	9 027	9 027	3,615	8 963	8 840	88 377	—	—	—	—
60	9 126	9 134	9 141	9 141	3,73	9 081	8 956	89 536	115,598	111,690	103,501	96,615
55	9 234	9 242	9 248	9 248	3,77	9 196	9 069	90 678	—	—	—	—
50	9 335	9 343	9 348	9 348	3,745	9 302	9 184	91 796	112,999	108,937	103,727	96,405
45	9 427	9 435	9 440	9 440	3,64	9 400	9 292	92 875	—	—	—	—
40	9 510	9 579	9 523	9 523	3,44	9 491	9 396	93 900	110,399	106,496	103,662	96,464
35	9 583	9 592	9 595	9 595	3,14	9 569	9 490	94 848	—	—	—	—
30	9 646	9 655	9 656	9 656	2,72	9 636	9 578	95 702	107,799	104,491	103,168	96,931
25	9 700	9 709	9 711	9 711	2,24	9 696	9 652	96 445	—	—	—	—
20	9 751	9 760	9 763	9 761	1,72	9 747	9 716	97 080	105,200	103,008	102,126	97,916
15	9 802	9 811	9 812	9 812	1,20	9 800	9 778	97 682	—	—	—	—
10	9 857	9 866	9 867	9 867	0,72	9 855	9 841	98 315	102,599	101,714	100,875	99,136
5	9 919	9 928	9 929	9 928	0,31	9 918	9 914	99 041	101,299	100,968	100,327	99,672
0	9 991	10 000	10 000	10 000	0	9 991	10 000	99 918	100	100	100	100

Farbwerke, vormals **Meister, Lucius** und **Brüning**, *Darstellung der Acetondicarbonsäure, deren Ester und der Acetonmonocarbonsäureester aus Citronensäure.* Die Citronensäure verliert bekanntlich beim Erhitzen Wasser und geht in Aconitsäure, dann in Citraconsäure über. Wenn aber Citronensäure mit konzentrierter Schwefelsäure oder ähnlich wirkenden Reagenzien erhitzt wird, so bildet sich eine Acetondicarbonsäure



1 Tl. entwässerter Citronensäure wird mit 2 Tln. konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade so lange erhitzt, als Kohlenoxyd entweicht. Hierauf wird das Reaktionsprodukt rasch abgekühlt und unter Kühlung mit $2^1/_2$ Tln. Wasser versetzt. Die Acetondicarbonsäure krystallisiert teilweise aus, der Rest wird aus der Flüssigkeit abgeschieden.

Die Acetondicarbonsäureester werden durch Behandlung der aus Citronensäure gewonnenen Acetondicarbonsäure mit Alkoholen bei Gegenwart von Säuren und Ausschütteln der mit Wasser verdünnten Esterlösungen mit Äther hergestellt. Der Acetondicarbonsäureäthyläther wird z. B. einfach durch Eingiefsen der Reaktionsmasse von Citronensäure mit Schwefelsäure in absoluten Alkohol unter guter Kühlung gegossen, aus der ätherischen Lösung hinterbleibt der Acetondicarbonsäureester als schwach gefärbtes Öl.

Durch Behandlung der Acetondicarbonsäureester mit Säuren oder mit Alkalien entsteht unter Verseifung einer CO_2X-Gruppe, worin X ein Alkyl bedeutet, und unter Abspaltung von Kohlensäure Acetessigäther. Diese Äther entstehen auch beim Eingiefsen der Reaktionsmasse von Citronensäure und konzentrierter Schwefelsäure in warme Alkohole. (D. P.; Chem. Ind. **8**. 248.)

Ch. Tanret, *Bemerkungen zu der Arbeit von Cotton: Über die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Chloralhydrat* (S. 552). Cotton erhielt durch Einwirkung von rotem und gelbem Quecksilberoxyd und von Chromsäure auf Chloralhydrat eine Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäure, und bei Anwendung von gelbem Quecksilberoxyd entstand nebenbei Quecksilberoxychlorid. Mit Kaliumpermanganat entwickelte sich Chlor, Kohlensäure, Sauerstoff und Chloroform.

Der Vf. bemerkt, dafs er bereits im Jahre 1874 in seiner Arbeit über die Zersetzung des Chloralhydrats (**74**. 646) die Entwicklung von Kohlenoxyd und Bildung von alkalischem Chlorid, Carbonat und Formiat gezeigt habe, wenn man das Chloralhydrat mit einer alkalischen Lösung von Kaliumpermangat behandelt, dafs aber ein Überschufs des Permanganates das Formiat zerstört. Wie man sieht, sind Kohlenoxyd und Kohlensäure konstante Zersetzungsprodukte, welche mit allen drei Oxydationsmitteln auftreten, vorausgesetzt, dafs das Permanganat nicht im Überschufs angewendet wird. (Bull. Par. **44**. 101—102. 5. August.)

Hermann Bauer, *Über die Siedepunktsanomalien der chlorierten Acetonitrile und ihrer Abkömmlinge.* Die zur Darstellung der Nitrile erforderlichen Amide wurden aus den Estern der Mono-, Di- und Trichloressigsäure dargestellt; um eine gute Ausbeute an Amid zu erhalten, ist es notwendig, die Ester mit einem Überschufs von konzentriertem, wässerigem Ammoniak ganz allmählich unter beständiger Abkühlung in der Weise zu versetzen, dafs die beiden Flüssigkeiten sich nicht mischten und jede heftige Einwirkung ausgeschlossen war. Die Trichloressigsäure reagiert viel weniger heftig, als die beiden anderen Chlorderivate der Essigsäure und liefert beinahe gar keine anderen Zersetzungsprodukte. Das bei diesen Umsetzungen erhaltene *Monochloracetamid* schmilzt bei 116, das *Dichloracetamid* bei 97,5 und das *Trichloracetamid* bei 136°. Besonders gute Resultate erhielt Vf., als er auf sehr stark abgekühlten Trichloressigsäureäthyläther trocknes gasförmiges Ammoniack einwirken liefs. Durch Destillation der Amide mit Phosphorpentoxyd wurden die Nitrile gewonnen: Monochloracetonitril siedet bei 123—124,5°, Dichloracetonitril bei 112—113° und das Trichloracetonitril bei 83,5—84° (bei etwa 734 mm Barometerstand). Die Nitrile der Chloressigsäuren sind wasserhelle, stechend riechende Flüssigkeiten von ziemlich starkem Lichtbrechungsvermögen, welche ohne Zersetzung flüchtig sind. Mit gasförmigem trocknen Bromwasserstoff verbinden sie sich zu krystallinischen, durch Wasser wieder zerlegbaren Produkten; beim längeren Aufbewahren der Nitrile tritt leicht Polymerisation ein.

Eine Reihe von Versuchen, die Chloratome in diesen Nitrilen mittels Zinkäthyl, Quecksilberdiphenyl, Fluorblei, Jod und Bromkalium, durch die entsprechenden kohlenstoffhaltigen Gruppen, resp. Elemente zu ersetzen, lieferte keine brauchbaren Resultate,

da entweder keine oder nur eine zu weit gehende Umsetzung eintrat. Endlich wurde versucht, mittels Natriumalkoholaten die Äthoxyl- etc. Gruppen einzuführen, wobei aus Mono- und Dichloracetonitril faſsbare Produkte nicht gewonnen wurden; beim Trichloracetonitril gelang es, ein, zwei und drei Chloratome durch Meth-, Äth-, Prop- und Isobutoxyl zu ersetzen.

Mittels des eben noch flüssigen Natriummethylats, welches man langsam zu dem durch eine Kältemischung gekühlten und mit seinem halben Volum Methylalkohol verdünnten Trichloracetonitril flieſsen läſst, entsteht neben einer geringen Menge Carbylamin das bei 148—149° (bei einem Barometerstande von 732 mm) siedende *Dichlormethoxylacetonitril*, $CCl_2(OCH_3)CN$; dasselbe besitzt einen angenehm ätherischen, etwas süſslichen Geschmack, löst sich in Wasser nur in geringer Menge und entwickelt bei längerem Stehen mit demselben Cyanwasserstoff und Salzsäure; das spezifische Gewicht ist 1,3885. Beim längeren Aufbewahren verwandelt sich dieses Nitril in farblose, würfelige Krystalle, wahrscheinlich eine isomere Modifikation, welche durch Schwefelsäure und Methylalkohol sich nur schwer ätherifizieren läſst und sich überhaupt sehr indifferent gegen die meisten Reagenzien verhält. Die Umsetzung des Trichloracetonitrils mit Natriumäthylat verläuft in analoger Weise, wie mit dem Methylat; das dabei entstehende *Dichloracetoxylacetonitril* besitzt ganz ähnliche Eigenschaften wie die Methoxylverbindung. Der Siedepunkt liegt bei 160—161,5°, das spezifische Gewicht beträgt 1,3394 (bei 15,5° C.). Das Dichloracetoxylacetonitril polymerisiert sich sehr leicht zu einem bei 171° unter Zersetzung schmelzenden Körper. Das *Dichlorpropoxylacetonitril* stellt eine wasserhelle, ziemlich lichtbrechende Flüssigkeit von ätherischem Geruche, dem Siedepunkte 182—184° und dem spezifischen Gewichte bei 15,5° = 1,2382 vor; die Verbindung ist gleichfalls polymerisierbar. Trichloracetonitril und Natriumisobutylat setzen sich zu *Dichlormonoisobutoxylacetonitril* um; dasselbe ist eine ätherisch riechende, bei 195—197° siedende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,1226 (bei 15,5°). Eine Polymerisation tritt schneller ein, als bei seinen niederen Homologen, wonach es scheint, daſs dieselbe durch erhöhten Kohlenstoffgehalt erleichtert wird. Wie die Versuche zeigen, erhöht der Eintritt der Methoxylgruppe für Chlor den Siedepunkt des Trichloracetonitrils (84°) um 64°, und von da steigt der Siedepunkt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte um ungefähr dieselbe Gröſse, wie bei anderen homologen Verbindungen.

Wird unter starker Abkühlung Dichloräthoxylacetonitril auf die für ein Chloratom berechnete Menge Natriumäthylat gegossen und das Gemenge im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt, so entsteht ein ebenfalls, wie das Dichloräthoxylacetonitril, bei 159,5 bis 161,5° siedender Körper, welcher der Menge des ausgeschiedenen Chlornatriums zufolge das *Monochlordiäthoxylacetonitril*, $(C_2H_5O)_2CCl—CN$, war. Versuche, in dem Dichlormethoxylacetonitril das Chlor durch Oxyalkyle zu ersetzen, führten zu keinem befriedigenden Ergebnisse. In analoger Weise wie die Diäthoxylverbindung wurde das *Monochlordipropoxylacetonitril* dargestellt. Dasselbe siedet bei 199—202° und riecht wie das Dichlorpropoxylacetonitril. Der Siedepunkt liegt um 40° höher als der der entsprechenden Äthylverbindung, übereinstimmend mit der Regel, nach welcher ein Zuwachs von CH_2 je 20° Erhöhung des Siedepunktes bewirkt. Das *Triäthoxylacetonitril*, $(C_2H_5O)_3C—CN$, bildet sich bei Einwirkung des Monochloräthoxylacetonitrils auf Natriumäthylat im zugeschmolzenen Rohre. Dasselbe besitzt das spezifische Gewicht bei 15,5° = 1,0030 und siedet bei 159—161,5°. Der Siedepunkt dieses Nitrils ist sehr nahe derselbe, wie der des einfach- und des zweifach äthylierten Nitrils. Sobald also erst ein Atom Chlor durch Äthoxyl ersetzt ist, bringt der Ersatz des zweiten und dritten keine Änderung des Siedepunktes mehr hervor. Das *Tripropoxylacetonitril* siedet bei 216—219° und gleicht vollständig in seinen Eigenschaften den bisher erwähnten Nitrilen. *Monochlorpropäthoxylacetonitril* bildet sich beim Erhitzen von Natriumäthylat mit Dichlorpropoxylacetonitril im zugeschmolzenen Rohre bei 100°. Der Siedepunkt liegt bei 182—184°, also wie zu erwarten, zwischen dem der Diäthoxyl- und der Dipropoxylverbindung und fällt mit dem des Dichlorpropoxylacetonitrils zusammen.

Durch Zusatz von sehr konzentrierten Lösungen von Platinchlorid zu den betreffenden Nitrilen entstehen die Platindoppelverbindungen derselben; Vf. studierte das *Dichlormethoxyl-*, *Äthoxyl-* und *Propoxylacetonitrilplatinchlorid*.

Wird ein Strom trocknen Bromwasserstoffes in das in Petroleumäther gelöste Dichloräthoxylacetonitril geleitet, so entsteht unter Bromäthylabspaltung das *Amid der Trichloressigsäure* $C_2Cl_3ONH_2$, Schmelzpunkt 140,5—142°, Siedepunkt 238°; dieselbe Verbindung entsteht auch beim Einleiten von Bromwasserstoff in das Dichlorpropoxyl- und Dimethoxylacetonitril. Ein eingehender Versuch mit Dichlormethoxylacetonitril und trocknem Bromwasserstoff bewies, daſs neben dem Brommethyl bei dieser Reaktion kein Gas entsteht; jedoch scheint sich dabei noch Cyanchlorkohlenoxyd, Cl—CO—CN, gebildet zu haben. Bei

der Einwirkung trocknen Chlorwasserstoffgases auf Dichlorisobutoxylacetonitril wurde gleichfalls das Trichloracetamid neben Isobutylchlorid gewonnen.

Schwefelsäure (verdünnte) führt das Dichlormethoxylacetonitril in den *Trichloressigsäuremethyläther*, ein angenehm riechendes, bei 151—152° siedendes Produkt, über; aus der Äthoxylverbindung wurde mittels verdünnter Schwefelsäure der *Trichloressigsäureäthyläther*, Siedepunkt 164—166°, gebildet.

Bei Betrachtung der Siedepunkte der dargestellten Verbindungen und bei einem Vergleich derselben mit auf ähnliche Weise entstandenen Körpern kann man erkennen, dafs einerseits durch Austausch von Chlor gegen Methoxyl in sehr vielen Fällen keine Änderung des Siedepunktes der Verbindung hervorgerufen wird; andererseits aber zeigt sich auch die Eigentümlichkeit, dafs Chlor bei manchen anderen Verbindungen mit der Äthoxylgruppe gleichwertig ist. Dies findet namentlich bei den Siedepunkten der vom Vf. dargestellten Körper statt. Sobald in denselben erst einmal ein Chloratom durch Äthoxyl ersetzt ist, bewirkt der Austausch des zweiten keine Änderung des Siedepunktes mehr. (Inaug. Dissertat. Tübingen 1884. Lieb. Ann. **229**, 163—198. [25. April 1885.] 15. Juni 1885.)

Farbwerke, vormals **Meister, Lucius** und **Brüning**, *Darstellung von Chinolinderivaten (alkylierten Pseudochinoxylen) durch Einwirkung von Carbacetonsäureestern auf sekundäre aromatische Aminbasen.* Alkylierte Pseudochinoxyle sind Chinolinderivate, welche am Stickstoff methyliert, resp. äthyliert etc. sind, und in Parastellung zu diesen die CO-Gruppe besitzen.

Diese Körper entstehen durch Einwirkung von Acetessigäther und dessen Substitutionsprodukten auf sekundäre aromatische Aminbasen nach folgender Gleichung:

$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + C_6H_5NCH_3H = H_2O + C_2H_5OH + C_{11}H_{11}NO.$$

Methylanilin und Acetessigäther werden im Verhältnis gleicher Moleküle auf 150°, am besten bei Luftabschlufs, erhitzt. Die Kondensationsmasse wird mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit anderen kondensierenden Mitteln einige Zeit kalt digeriert, dann mit Wasser verdünnt, mit Alkali übersättigt und unangegriffenes Methylanilin mit Wasserdampf abgetrieben. Aus der Mutterlauge krystallisiert dann der Körper $C_{11}H_{11}NO$ in schönen Nadeln vom Schmelzpunkte 132°. Er krystallisiert aus Wasser und aus Äther. (D. P.; Chem. Ind. **8**, 248.)

Farbwerke, vormals **Meister, Lucius** und **Brüning**, *Darstellung von Oxychinolin-, resp. Oxychinizinderivaten durch Einwirkung von Acetondicarbonsäuren und deren Estern auf Amine, resp. Hydrazine.* Analog der Einwirkung von Acetessigäthern auf Amine und Hydrazine reagieren auch die Acetondicarbonsäureester mit Aminen und Hydrazinen. Es entstehen hierbei die Äther der Carbonsäuren von Oxychinaldinen und von Oxychinizinen nach folgender Gleichung:

1. $C_9H_{14}O_5 + C_6H_5.NH_2 = H_2O + C_2H_5.OH + C_{13}H_{13}NO_3.$
1. $C_9H_{14}O_5 + C_6H_5.NH.NH_2 = H_2O + C_2H_5.OH + C_{13}H_{14}N_2O_3.$

Durch Verseifung dieser Äther mit Alkalien oder Säuren entstehen die freien Carbonsäuren:

1. $C_{13}H_{13}N.O_3 + H_2O = C_2H_5.OH + C_{11}H_9N.O_3.$
2. $C_{13}H_{14}N_2O_3 + H_2O = C_2H_5OH + C_{11}H_{10}N_2O_3.$

Aus diesen Säuren läfst sich durch Hitze Kohlensäure abspalten, und man erhält die Oxychinaldine, resp. Oxychinizine, welche nach Knorr durch Einwirkung von Acetonmonocarbonsäureester (Acetessigäther) auf Amine, resp. Hydrazine entstehen.

Zur Darstellung von Methyloxychinizincarbonsäureäthylester wird ein Gemisch von Acetondicarbonsäureäthyläther mit Phenylhydrazin im Verhältnis gleicher Moleküle im Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu weifsen Krystallen des Körpers $C_{13}H_{14}N_2O_3$. Derselbe schmilzt bei 85°, löst sich in kohlensauren Alkalien und in konzentrierten Säuren. Beim Verseifen dieses Esters entsteht eine Carbonsäure, $C_{11}H_{10}N_2O_3$; dieselbe bildet farblose, bei 134° schmelzende Krystalle. Beim Erhitzen entweicht Kohlensäure, und es entsteht Methyloxychinizin. Alle oben genannten Körper färben sich mit Eisenchlorid braun.

Beim Erhitzen des Methyloxychinizincarbonsäureäthyläthers mit Jodmethyl und Methylalkohol entsteht der Dimethyloxychinizincarbonsäureäther, ein in farblosen Blättchen krystallisierender Körper vom Schmelzpunkte ca. 247° (wird schon bei 220° weich). Er ist leicht löslich in kaltem Wasser.

Die Verseifung zu Dimethyloxychinizincarbonsäure und zu Dimethyloxychinizin (Antipyrin) geschieht in analoger Weise wie bei dem Methyloxychinizincarbonsäureäthyläther.

In gleicher Weise wie Phenylhydrazin giebt Anilin mit Acetondicarbonsäureäthern ein Kondensationsprodukt, das durch weitere Behandlung mit einem Kondensationsmittel, konzentrierter Schwefelsäure, in ein Chinaldinderivat umgewandelt werden kann. Durch oxydierende Agenzien, wie Eisenchlorid, oder durch überschüssig angewendetes Hydrazin entstehen aus den Chinizincarbonsäureäthern Dichinizincarbonsäureäther. Dieselben sind in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliche, krystallisierte Körper. (D. P.; Chem. Ind. **8**. 248—49.)

Farbwerke, vormals **Meister, Lucius** und **Brüning**, *Darstellung von am Stickstoff alkylierten Pseudostyrilen aus den Ammoniumverbindungen von Metacarbonsäureäthern der Pyridin-, Chinolinbasen etc.* Pseudostyrile sind die den Orthooxypyridin- (und Chinolin-)Basen isomeren Verbindungen, welche statt der Atomgruppe $N = C(OH)$ die Imidgruppierung $CO = NH$ enthalten. Einen solchen Körper, das Methylpseudolutidostyril, hat HANTZSCH (Ber. Chem. Ges. **18**. 1019) aus dem Collidindicarbonsäureäther dargestellt. Zur technischen Darstellung dieser Körper eignen sich aber ausschliefslich die Monocarbonsäureäther der Pyridin- und Chinolinbasen, wenn die $CO.O.C_2H_5$-Gruppe in der Metastellung zum Stickstoff steht. Nur an diese addieren sich leicht die Halogenalkyle.

Phenyllutidinmonocarbonsäureäther verbindet sich leicht mit Jodmethyl zu dem Jodid einer Ammoniumbase:

$$C_5H(CH_3)_2(C_6H_5)(CO.OC_2H_5)N + CH_3J = C_5H(CH_3)_2(C_6H_5)(CO.OC_2H_5)N.CH_3J.$$

Beim Behandeln dieses Salzes mit Alkali entsteht das Dehydrid von der Zusammensetzung $C_{15}H_{15}O_2N$. Dieses zerfällt beim Erwärmen mit konzentrierten Mineralsäuren in Essigsäure und das methylierte Pseudostyril des Phenylpicolins:

$$C_{15}H_{15}O_2N + H_2O = C_2H_4O_2 + C_{12}H_{13}ON.$$

Der Phenyllutidinmonocarbonsäureäther wird aus dem Dicarbonsäureäther dargestellt. Man kocht 1 Mol. desselben mit 1 Mol. KHO in alkoholischer Lösung und fällt mit Wasser unveränderten Dicarbonsäureäther. Aus dem Filtrate wird durch Zusatz von 1 Mol. Salzsäure der saure Äther

$$C_5(CH_3)_2(C_6H_5)(COOC_2H_5)COOHN$$

gefällt. Dieser giebt bei der Destillation CO_2 aus und wird zu Monocarbonsäureäther

$$C_5(CH_3)_2(C_6H_5)(COOC_2H_5)HN.$$

Dieser bildet ein dickes Öl vom Siedepunkte 315—320° und vereinigt sich schon bei 100° vollständig mit Jodmethyl. (D. P.; Chem. Ind. **8**. 249.)

C. Böttinger, *Über Pyridintricarbonsäure.* Vf. trägt die in seiner Abhandlung von VOIGT (**85**. 342) vermifsten analytischen Angaben über die von ihm beschriebene Pyridincarbonsäure nach und verwahrt sich gegen den Vorwurf, dafs seine Säure sehr unrein gewesen sein mufs. (LIEB. Ann. **229**. 248.)

J. H. Gladstone und **Alfred Tribe**, *Untersuchungen über die Einwirkung des Kupferzinkpaares auf organische Körper.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 448—51. Juli; C.-Bl. 1885. 454.)

J. Meunier, *Über das Benzolhexabromid.* Der Vf. hat dieses Produkt, welches bis jetzt nur in Form kleiner aus mikroskopischen Prismen bestehender Krystalle erhalten worden ist, genauer untersucht. Um es darzustellen, läfst man in eine Retorte, welche siedendes Benzol enthält und in direktem Sonnenlicht steht, tropfenweise Brom einfliefsen. Bei einem Versuche wurden 550 g Brom auf 250 g Benzol verbraucht, während das Sieden vier Stunden lang unterhalten wurde. Das Brom wird, wie grofs auch die Intensität des Sonnenlichtes sein mag, niemals vollständig absorbiert. Der Apparat füllt sich mit roten Dämpfen, deren Farbe bei Gegenwart reichlicher Benzoldämpfe zwar blässer wird, aber niemals ganz verschwindet. Während der Abkühlung kleiden sich die Wände der Retorte mit Krystallen aus, und der gröfste Teil des Hexabromids krystallisiert innerhalb einer rötlichen Flüssigkeit. Man dekantiert letztere, wäscht die Krystalle mit Kalilauge, komprimiert und trocknet dieselben. Nach vollständigem Trocknen sublimiert man das Pulver, was bei mäfsiger Temperatur leicht gelingt. Die ersten Produkte werden beseitigt; sie sublimieren ohne bestimmte Krystallform und bestehen hauptsächlich aus Tribrombenzol. Nur die vollkommen farblosen Anteile des Sublimates, welche wie krystallinische Flocken oder zugespitzte Täfelchen erscheinen, werden gesammelt, dann in einem siedenden Gemenge von Benzin und Alkohol gelöst und die Lösung so langsam als möglich abgekühlt. Nach Ablauf von 24 Stunden erhält man dann das Benzolhexachlorid in schönen Krystallen. Man mufs sie von dem Lösungsmittel bald trennen, weil sonst durch

Temperaturveränderungen die Krystalle ihre Durchsichtigkeit verlieren und sich mit Flecken und Streifen bedecken. Die Krystalle sind sehr durchsichtig und schmelzen ohne Zersetzung bei 212°. Es sind schiefe rhombische Prismen, welche von DES CLOIZEAUX gemessen worden sind. Eine Vergleichung mit den von BODEWIG für das α-Hexachlorid erhaltenen Zahlen ergiebt, dafs beide Körper isomorph sind und demnach auch dieselbe chemische Konstitution besitzen müssen.

2. *Flüssige Produkte.* Diese, welche durch Dekantation von den Krystallen getrennt wurden, müssen zuvor mit Alkalilauge gewaschen werden, um das freie Brom und die freie Bromwasserstoffsäure zu entfernen. Die alkalische Flüssigkeit sammelt sich als aufschwimmende Schicht, während die untere aus flüssigem Monobrombenzol und darin suspendiertem festen Tribrombenzol besteht. Um das erstere zu charakterisieren, wurde es an der Filterpumpe abgesogen, dann über Chlorcalcium getrocknet und destilliert; durch Wiederholung dieser Operation erhielt man eine bei dem Siedepunkte des Monobrombenzols siedende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Menge ungefähr 200 g betrug, während man nur 85 g Hexabromid erhalten hatte.

Vergleicht man die Wirkung des Broms auf das Benzol mit der des Chlors, so ergiebt sich, dafs das Brom hauptsächlich Monobrombenzol und weit weniger Benzolhexachlorid giebt, während bei der Einwirkung von Chlor vorwiegend Hexachlorid und nur wenig Tri- und Tetrachlorbenzol und fast gar kein Monochlorbenzol entsteht; der Vf. hatte bei einem Versuche auf 3,5 kg Hexachlorid nur 50 g Monochlorbenzol erhalten. (C. r. **101**. 378—81. [3.*] August.)

J. V. Janovsky, *Über die Reduktionsprodukte der Nitroazokörper und der Azonitrolsäuren.* II. Folge. In der ersten Arbeit hat Vf. eine durch teilweisen Abbau der Nitrogruppe im Paranitroazobenzol erhaltene Nitrolsäure beschrieben, deren in neuerer Zeit ausgeführte Analyse zu der Formel $C_{12}H_{10}N_2O$ führte, über deren Konstitution sich der Vf. noch nähere Mitteilungen vorbehält. Die Stellungsfrage der Säure ist durch die Genesis erledigt, da im Nitroazobenzol die Stellung der Nitrogruppe zur Azolgruppe 4:1 ist. Durch totalen Abbau der Seitenkette zur Amidogruppe wurde ein Amidoazobenzol erhalten, welches mit dem von G. SCHMIDT aus Nitroazobenzol (**71**. 453) erhaltenen identisch ist. — Das in der ersten Abhandlung erwähnte rote Öl, welches als Nebenprodukt bei der Nitrierung von Azobenzol auftritt, erwies sich als ein *Dimetadinitroazobenzol*, aus dem durch teilweise Reduktion eine hälbfeste Nitrolsäure erhalten wurde, welche sich in Alkalien in der Wärme mit violett-blauer Farbe löst. Wird die alkoholische Lösung in der Siedehitze mit Schwefelammonium reduziert, so lange, bis Alkalien eine graubraune Färbung erzeugen, so sind die beiden Nitrogruppen in Amidogruppen verwandelt. Wird in diesem Moment die Lösung mit Salzsäure gerade neutralisiert, so scheidet sich das Amidoprodukt gelbrot aus. Dasselbe ist das *Metadiamidoazobenzol*, $\overset{6}{N}H_2.C_6H_4\overset{1}{N} = \overset{1}{N}C_6H_4NH_2$, welches sich in Salzsäure mit prächtig roter Farbe auflöst. Das Hydrochlorat krystallisiert aus sehr verdünntem Alkohol in rhombischen Blättchen, das Sulfat ist in Wasser sehr schwer löslich und gelatinieren heifs konzentrierte Lösungen beim Erkalten. Das Acetat krystallisiert in gekrümmten sehr dünnen, sichelförmigen, roten Nadeln. Das Diamidoazobenzol ist isomer mit Chrysoidin und färbt Wolle und Seide schön gelb. Beim Nitrieren des roten Öles entstehen zwei Nitroderivate, die fest sind, wovon eins in Eisessig schwer, das andere leichter löslich ist.

Durch teilweisen Abbau des p-Dinitroazobenzols entsteht eine schon früher von dem Vf. beschriebene Nitronitrolsäure, durch fortgesetzte Reduktion ein dem Chrysoidin ebenfalls isomeres *Diparaamidoazobenzol*, welches nicht identisch mit Diphenin ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 142° C. Vf. beschreibt einige Salze und das Verhalten zu Silbernitrat. Acetylchlorid liefert ein gelbes Acetylderivat. Der Körper färbt Seide schön gelb. Mononitroazobenzol mit kalter rauchender Salpetersäure behandelt, geht in ein Trinitroprodukt über, welches auch aus dem p-Dinitroazobenzol erhalten wird. Der Schmelzpunkt des Körpers $C_{12}H_7N_3(NO_2)_3$ liegt bei 180°. Kalte rauchende Salpetersäure führt das p-Dinitroazobenzol in ein bei 170° schmelzendes Trinitroprodukt über; die geschmolzene Substanz detoniert bei weiterem Erhitzen. Der einen Verbindung kommt die Konstitution

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4N \\ | \quad | \\ \end{matrix} = NC_6H_2\begin{matrix}\diagup NO_2\ (3) \\ \diagdown NO_2\ (4)\end{matrix}$$

der anderen:

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4N \\ | \quad | \\ \end{matrix} = NC_6H_2\begin{matrix}\diagup NO_2\ (2) \\ \diagdown NO_2\ (4)\end{matrix} \text{ zu.}$$

Beide liefern beim völligen Abbau Paraphenylendiamin und das früher vom Vf. (Ber. Chem. Ges. **17**. 640) beschriebene Triamidobenzol 1. 2. 4.

Aus dem durch Nitrierung des p-Dinitroazobenzols in der Kälte entstandenen α-Trinitroazobenzol wurde bei Reduktion eine Nitrolsäure gewonnen, deren Analyse zu der Formel $C_{12}H_7N_2(NO_2)_2.NOH$ führte. Ein endgiltiger Aufschluſs über die Konstitution dieser Säure hofft Vf. bald geben zu können.

Das durch völligen Abbau der Seitenstellen aus dem asymmetrischen Trinitroazobenzol dargestellte Triamidoazobenzol ist gelb und löst sich in Salzsäure prächtig rot auf. Das Hydrochlorat krystallisiert in dunklen metallisch grün glänzenden Blättern. (Monatsh. f. Chem. **6**. 455—66. [5. Juni.] 11. Juli.)

M. C. Traub, *Über das Thymolphtaleïn.* Zur Darstellung desselben verfährt man am besten folgendermaſsen. In einem Kolben werden gleiche Teile Thymol, Phtalsäureanhydrid und Chlorzink bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur je nach der Menge der Schmelze mehr oder weniger lange erhitzt. Die Reaktion geht sehr ruhig vor sich, der Kolbeninhalt färbt sich schön rot, eine Färbung, welche auch erhalten bleibt, solange oben bezeichnete Temperatur nicht überschritten wird. Tritt dieser Fall ein, so färbt sich der Inhalt des Kolbens rasch braun, und es hinterbleibt dann nur eine schmierige Masse, welche beim weiteren Behandeln kein Phtaleïn mehr liefert. Die Reaktion ist beendigt, sobald die Schmelze ruhig flieſst. Man extrahiert nun zunächst mit siedender, stark verdünnter Salzsäure und wäscht den Rückstand mit kochendem Wasser aus, um schlieſslich durch Petroläther noch unverändertes Thymol zu entfernen. Die weitere Reinigung wird leicht durch einigemal wiederholtes Behandeln mit Äther und Umkrystallisieren aus Ätherweingeist vollendet.

In dieser Weise dargestellt, zeigt sich das Phtaleïn als ein in weiſsen, prismatischen Nadeln krystallisierender Körper, welcher sich leicht in Alkohol, weniger gut in Benzol, Äther und Chloroform, nur sehr wenig in Wasser auflöst. Sein Schmelzpunkt liegt bei 252—254° unkorr.

Von seinen weiteren Eigenschaften sei hier noch erwähnt, daſs seine alkoholische oder wässerige Lösung bei Zusatz einer geringen Menge eines Alkali eine intensive Blaufärbung annimmt, welche bei durchfallendem Tageslicht einen schwachen Stich ins Rötliche, bei künstlicher Beleuchtung eine Rotfärbung, ähnlich derjenigen eines Phenolphtaleïnalkali zeigt. Durch Zusatz irgend einer Säure verschwindet sofort wieder die Farbenerscheinung.

Es scheint demnach das Thymolphtaleïn als Indikator verwendbar, und wird Vf. auf diesen Punkt gelegentlich zurückkommen. Auch konzentrierte Schwefelsäure löst das Phtaleïn schon in der Kälte mit roter Farbe auf.

Von den Salzen des neuen Körpers scheinen nur diejenigen des Kaliums und Natriums beständig zu sein; sie lassen sich jedoch nicht in reinem Zustande erhalten. Alaun und Kupfervitriol fällen aus den alkalischen Lösungen freies Phtaleïn. Bleizucker, Sublimat, Silbernitrat und Chlorcalcium liefern Niederschläge, welchen durch Äther alles Phtaleïn entzogen werden kann. Ebenso unbeständig ist die ammoniakalische Lösung des Phtaleïns.

Erhitzt man dasselbe im geschlossenen Rohre mit rauchender Chlorwasserstoffsäure, so tritt eine Spaltung in Phtalsäure und Thymol ein. Man kann letztere sehr leicht durch Destillation mit Wasserdämpfen trennen und dem Destillate das Thymol durch Äther entziehen, während der Rückstand, in gleicher Weise behandelt, Phtalsäure liefert; beide Körper werden durch ihren Schmelzpunkt identifiziert.

Eine ähnliche Spaltung des Thymolphtaleïns tritt bei Einwirkung oxydierender Reagenzien ein. So wird durch Oxydation mit Chamäleonlösung das Endprodukt Phtalsäure und Thymochinon erhalten. Beide Verbindungen lassen sich wieder durch Destillation mit Wasserdämpfen und darauf folgende Behandlung des Destillates, resp. des Destillationsrückstandes trennen. Das aus dem Destillate in gelben, tafelförmigen Krystallen erhaltene Thymochinon schmilzt bei 43° unkorr., zeichnet sich durch den ihm eigenen, stechenden Geruch aus und liefert bei der Analyse gut stimmende Resultate.

Es wurden auch noch Versuche unternommen, eine Oxydation der Seitenketten des im Phtaleïn enthaltenen Thymolrestes herbeizuführen. Immer aber ging mit der Oxydation gleichzeitig eine Sprengung des Phtaleïnmoleküls Hand in Hand. Der Vf. hat folgende Verbindungen dargestellt. Thymolphtaleïnäthylat, Thymolphtaleïnacetat, Thymolphtaleïnbenzoat, Dinitrothymolphtaleïn und Thymolphtalin. (Arch. Pharm. [3.] **23**. 536—540).

R. Schmitt, *Zur Kenntnis der Kolbe'schen Salicylsäuresynthese.* Bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium nach dem KOLBE'schen Verfahren tritt zunächst starke Absorption des Gases ein, bei höherer Temperatur entweicht Phenol, während Dinatriumsalicylat im Rückstand bleibt. Die Annahme daſs sich zunächst phenylkohlensaures Natrium bilde, welches bei höherer Temperatur in das Salicylat übergeht, war bis-

her nicht experimentell bewiesen. Es ist dem Verf. nun gelungen, jenes Salz darzustellen, indem er bei der Einwirkung der Kohlensäure auf Phenolnatrium Feuchtigkeit und Wärme sorgfältig ausschloſs. Das phenylkohlensaure Natrium geht beim Erhitzen auf 120 bis 130° in geschlossenen Gefäſsen quantitativ in Mononatriumsalicylat über. Phenolnatrium wirkt auf jenes Salz bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Phenol und Bildung des Dinatriumsalicylats. Diese beiden Reaktionen erklären vollständig den KOLBE'schen Prozeſs der Salicylsäuredarstellung, bei welchem also folgende Reaktionen nach einander eintreten.

1. $C_6H_5(ONa) + CO_2 = C_6H_5O.CO(ONa)$
3. $C_6H_5O.CO(ONa) = C_6H_4(OH)CO(ONa)$
3. $C_6H_5(OH)CO(ONa) + C_6H_5(ONa) = C_6H_5(OH) + C_6H_4(ONa)CO(ONa)$.

Zur Verwertung dieser Resultate im groſsen, wobei eine Ersparnis von einem Molekül Phenolnatrium eintritt, war nur eine schnellere Darstellung des phenylkohlensauren Salzes notwendig. Dies wird erreicht, indem das absolut trockene Phenolnatrium in Autoklaven gebracht und die erforderliche Menge Kohlensäure dazu gepumpt wird. Nach dem Erhitzen des Apparates auf 120—130° erhält man quantitativ Mononatriumsalicylat. (Journ. pr. Chem. **31**. 397—411; Chem. Ind. **8**. 216—217).

Carl Beyer, *Über m-Nitromandelsäure und einige Derivate der Mandelsäure.* Da sich die Mandelsäure selbst nicht nitrieren läſst, versuchte der Vf., durch Nitrieren des Mandelsäureäthyläthers zu einer Nitromandelsäure zu gelangen. Zur Darstellung dieses Äthers hat sich der Vf. einer von Pinner und Klein aufgefundenen Reaktion bedient. Wird nach diesen Forschern trocknes Salzsäuregas in ein trocknes Gemisch gleicher Moleküle Säurenitril und Alkohol eingeleitet, so entsteht ein basischer Körper, der als der Äther eine Säure aufgefaſst werden kann, deren Carbonylsauerstoffatom durch Imid ersetzt ist:

$$R.CN + C_2H_5OH + HCl = R.C(NH)OC_2H_5.HCl.$$

Diese Reaktion läſst sich, wie der Vf. bereits früher (**83**. 758) gezeigt hat, auf das Nitril der Mandelsäure, d. i. die Blausäureverbindung des Benzaldehyds $C_6H_5CH(OH)CN$ anwenden. Es wurde deshalb 1 Mol. Cyankalium mit Wasser befeuchtet und mit einem Mol. in Äther gelösten Benzaldehyd überschichtet, und nun tropfenweise unter Abkühlen Salzsäure von 1,15 spez. Gewicht in der zur Zersetzung des Cyankaliums erforderlichen Menge zufliefsen gelassen. Nach Beendigung der Reaktion, die man durch stetes Umschütteln unterstützt hat, trennt man die obere, rot gefärbte, ätherische Schicht von der unteren, wässerigen und der Salzmasse. Die erstere enthält das gebildete Cyanhydrin, welches nach dem Verdunsten des Äthers als braunrotes Öl zurückbleibt. Zur weiteren Verarbeitung kann übrigens sofort die ätherische Lösung benutzt werden. Fügt man zu derselben die molekulare Menge absoluten Alkohols und leitet unter Abkühlen trockne Salzsäure ein, so beginnt bald die Abscheidung von weiſsen Nädelchen, die sich bald derart vermehren, daſs das Ganze zu einem Kuchen erstarrt. Der ausfallende Körper ist der neue Imidoäther: Die Ausbeute ist eine gute; aus 100 g Benzaldehyd erhielt Vf. stets 80 g der neuen Verbindung. — Die Reaktion erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CH(OH)CN + C_2H_5OH + HCl = C_6H_5CH(OH)C(NH)OC_2H_5HCl.$$

Dieser so gewonnene *salzsaure Phenyloxyacetimidäther* schmilzt bei 124—125° und zersetzt sich beim Erhitzen auf 140° in Äthyljodid und *Mandelsäureamid:*

$$C_6H_5CH(OH)C(NH)OC_2H_5.HCl = C_6H_5CH(OH)CONH_2 + C_2H_5Cl.$$

Letzteres erwies sich als vollkommen identisch mit dem aus dem unten beschriebenen Mandelsäureäther erhaltenen Amid. Aus der salzsauren Verbindung des Imidoäthers wurde der freie *Phenyloxyacetimidoäther,* $C_6H_5CH(OH)C.NH.OC_2H_5$, durch Einwirkung von konzentrierter, mit Äther überschichteter Kalilauge, und das *salzsaure Phenyloxyacetamidin,* $C_6H_5CH(OH)C(NH)NH_2.HCl$, durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak gewonnen nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH.(OH)C(NH)OC_2H_5HCl + NH_3 = C_6H_5CH(OH)C(NH)NH_2HCl + C_2H_5OH.$$

Wird letzteres in mit Äther überschichtete starke Kalilauge eingetragen, so erhält man das freie *Phenyloxyacetamidin,* $C_6H_5CH.(OH).C(NH)NH_2$.

Der *salzsaure Phenyloxyacetimidoäther* giebt mit Wasser ein Öl, welches sich in seinem Verhalten als Mandelsäureäthyläther erkennen läſst:

$$C_6H_5CH.OH.C(NH)OC_2H_5.HCl + H_2O = C_6H_5CH.OH.COOC_2H_5 + NH_4Cl.$$

Dieser konnte durch Ammoniak in Mandelsäureamid umgewandelt werden, welches identisch mit dem oben beschriebenen ist.

Versuche, diesen Äther in der oben angegebenen Weise zu nitrieren, führten zu keinem bestimmten Resultate.

Mehr Erfolg hatte der Vf., als er den m-Nitrobenzaldehyd der Reaktion von PINNER und KLEIN unterwarf. Er erhielt hierbei den oben beschriebenen ganz analoge Körper und gelangte schliefslich zu dem salzsauren m-Nitrophenyloxyacetimidäther:

$$C_6H_4\begin{cases}CH.OH.C(NH)OC_2H_5.HCl\\NO_2\end{cases},$$

aus welchem durch Einwirkung von Wasser der freie *m-Nitromandelsäureäther* und daraus durch Verseifung mit Kalilauge die freie *m-Nitromandelsäure*, $C_6H_4(NO_2)CH.OH.COOH$, gewonnen wurde. Diese hat einen erst stark sauren, dann intensiv bitteren Geschmack, ist löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion, in Äther und Alkohol, wenig in Benzol, Ligroïn und Chloroform. Aus kohlensauren Alkalien treibt sie die Kohlensäure aus.

Versuche zur Reduktion dieser Säure mit Schwefelammonium haben kein greifbares Resultat ergeben. (Journ. prakt. Chem. **31.** 382—97. Juli. [April.] Leipzig.)

G. Schacherl, *Über die Synthese einer vierbasischen Säure und einer Isomeren der Aconitsäure.* I. Vf. liefs Brommaleïnsäureäther auf Natriummalonsäureäther einwirken. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des ersteren diente die Dibrombernsteinsäure, welche teils nach der von KEKULÉ, teils nach der vom Vf. (**81.** 310) angegebenen Methode bereitet wurde. Die Umwandlung der Dibrombernsteinsäure in Brommaleïnsäure geschah durch mehrstündiges Kochen derselben mit Wasser (PETRI, **79.** 196). Der Äther wurde in der üblichen Weise durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure erhalten; der Siedepunkt desselben lag bei 140—150° unter einem Druck von 25 mm. Die Reaktion beim Zusammentreffen des Natriummalonsäureäthers mit dem Brommaleïnsäureäther trat sofort ein. Es entstand ein (unter einem Drucke von 40 mm) bei 220—230° siedendes Öl von der Zusammensetzung $C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$, welche Vf. *Propargylentetracarbonsäureäthyläther* nennt und eine schwach gelbliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche vorstellt; dieselbe ist schwerer wie Wasser und isomer mit dem Dicarboxylglutaconsäureäther von CONRAD und GUTHZEIT. Der Propargylentetracarbonsäureäther liefert beim Verseifen leicht und ohne Abspaltung von CO_2 die freie Säure, resp. Salze derselben. Die Säure wird am besten aus dem Barytsalz erhalten und besitzt die Zusammensetzung $C_7H_6O_8 + 2H_2O$. Das Krystallwasser geht bei 100° vollständig fort; die wasserfreie Säure schmilzt bei 191° unter Entwicklung von Kohlensäure. Beim Verseifen des obigen Äthers entsteht ein saures Natriumsalz $C_7H_3O_8Na_3 + 8H_2O$; das Barytsalz hat die Formel $C_7H_2O_8Ba_2 + 1^1/_2H_2O$; das Calciumsalz krystallisiert mit $3^1/_2$ Mol. Wasser. Beim Erhitzen bis 250° spaltet die Säure Kohlensäure ab und verwandelt sich in die *Pseudoaconitsäure*, $C_6H_6O_6$, welche bei 217° schmilzt; das Barytsalz der letzteren ist nach der Formel $(C_6H_3O_6)_2Ba_3 + H_2O$ zusammengesetzt.

II. Da beim Ätherifizieren von Maleïnsäure in alkoholischer Lösung durch Chlorwasserstoff (OSIPOFF, **79.** 788) eine Umwandlung der genannten Säure in die isomere Fumarsäure, resp. Bildung von Fumarsäureäther stattfindet, eine analoge Umwandlung nach ANSCHÜTZ (**80.** 117) der Äther der Maleïnsäure sowohl, als auch der Brommaleïnsäure durch freies Jod erfährt, so schien es nicht unmöglich, dafs der vom Vf. erhaltene Brommaleïnsäureäther der isomere Bromfumarsäureäther war. Es wurde deshalb Brommaleïnsäureäther aus brommaleïnsaurem Silber und Jodäthyl dargestellt (ANSCHÜTZ, l. c.) und dieser auf Natriummalonsäureäther einwirken gelassen. Es zeigte sich, dafs der dabei entstandene Propargylentetracarbonsäureäther, die daraus dargestellten Säuren und anderen Verbindungen mit den unter I. beschriebenen Körpern identisch sind. Es hat demnach bei der Darstellung der Brommaleïnsäureäther durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure keine molekulare Umlagerung in den isomeren Bromfumarsäureäther (Isobrommaleïnsäureäther) stattgefunden.

Die Konstitution der Propargylentetracarbonsäure und der Pseudoaconitsäure läfst sich vorläufig noch nicht mit voller Sicherheit feststellen. Nimmt man FITTIG's Konstitutionsformel der Brommaleïnsäure an, so käme der Propargylentetracarbonsäure folgende Zusammensetzung zu:

COOH—CH—COOH
        |
COOH—CH—C—COOH
            ‖

Da der Austritt von Kohlensäure bei der Bildung von Pseudoaconitsäure jedenfalls aus dem Malonsäuremolekül erfolgt, so müfste die genannte Säure folgende Konstitution besitzen:

COOH—CH—C—COOH
        | ‖
COOH—CH₂

.

Brommaleïnsäureäther reagiert auf Isobernsteinsäureäther und Natrium heftig ein; die dabei entstehende krystallisierbare Säure wird noch untersucht werden.

Die von W. H. PERKIN (Ber. Chem. Ges. **17**. 1652) beschriebene Trimethylentetracarbonsäure und die Trimethylentricarbonsäure besitzen dieselbe Zusammensetzung wie die Propargylentetracarbonsäure, resp. Pseudoaconitsäure, sind jedoch in allen ihren Eigenschaften von letzteren verschieden. (LIEB. Ann. **229**. 89—101. [27. März.] 15. Juni. Graz.)

Bertram Hunt, *Synthese des Tannins.* Nachdem durch BÖTTINGER und andere gezeigt worden ist, dafs SCHIFF's Digallussäure von dem Gallotannin verschieden und wahrscheinlich mit diesem nur isomer ist, so kommt der Vf. zu der Ansicht, dafs das Gallotannin vielleicht durch Einwirkung von Monobromprotocatechusäure auf Kaliumgallat gewonnen werden könnte; die Reaktion würde dann nach der Gleichung:

$$C_6H_2(OH)_3COOK + C_6H_2Br(OH)_2COOH = C_6H_2(OH)_3CO.O.C_6H_2(OH)_2COOH + KBr$$

verlaufen. Der Versuch wurde folgendermafsen ausgeführt. Monobromprotocatechusäure wurde durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Protocatechusäure in der Kälte dargestellt und mit Kaliumgallat ($2C_7H_5KO_5.C_7H_6O_5 + H_2O$) im Wasserbade etwa fünf Stunden lang mit absolutem Alkohol erhitzt. Die abgekühlte Flüssigkeit wurde durch Asbest filtriert und der Alkohol bei niedriger Temperatur abgedampft, der Rückstand dann in wässerigem Äther gelöst und die Lösung ebenfalls durch Asbest filtriert. Der Äther wurde verdampft und der Rückstand in kaltem, destilliertem Wasser gelöst. Die filtrierte braungefärbte Lösung gab folgende Reaktionen: Sie fällt Leimlösung und giebt mit Kupferacetat einen Niederschlag, welcher in Ammoniumcarbonat unlöslich ist; sie wird durch Brechweinstein bei Gegenwart von Ammoniumchlorid gefällt, giebt mit Eisenchlorid eine Schwarzfärbung und nach einigen Stunden einen schwarzen Niederschlag; sie reduziert FEHLING'sche Flüssigkeit beim Sieden leicht und wird durch Cinchoninsulfatlösung gefällt. Der Niederschlag hiervon wurde gewaschen und sorgfältig getrocknet. Das darin enthaltene Cinchonin wurde durch Lösen einer gewogenen Menge in verdünnter Schwefelsäure, Kochen und Fällen des Cinchonins aus der filtrierten Lösung durch einen geringen Überschufs von kaustischem Natron bestimmt. Man erhielt 31,56 Cinchonin; während die Formel $C_{20}H_{24}N_2O.2C_{14}H_{10}O_9$ 32,353 verlangt.

Diese Reaktionen sind identisch mit denen des Gallotannins und werden weder durch Gallussäure, noch durch Protocatechusäure, noch durch ein Gemenge beider hervorgebracht. Weitere Versuche werden zeigen, ob die erhaltene Substanz wirklich mit dem Gallotannin identisch ist. (Chem. N. **52**. 49. 31. Juli.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Horace T. Brown und **G. H. Morris**, *Über die nichtkrystallisierbaren Produkte der Einwirkung von Diastase auf Stärke.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 527—71. August; C.-Bl. 1885. 569.)

Leo Errera, *Über die Reservestoffe der Pilze.* Die ternären Reservestoffe der höheren Pflanzen gehören den Kohlehydraten und den Fetten an. Man kennt Samenkörner mit Öl und andere mit Stärkemehl; ölige Knollen (Cyperus esculentus), stärkemehlhaltige Knollen (Kartoffeln), inulinhaltige (Dahlia). Ferner existiert noch eine dritte Art von Reservestoffen in Form verdickter Celluloseschichten, welche während der Keimung des des Embryo aufgelöst werden.

Der Vf. hat gefunden, dafs es bei den Pilzen ganz ebenso ist, auch diese besitzen Reservestoffe öliger Natur, ferner statt des Stärkemehls Glykogen und endlich ebenfalls verdickte Schichten, welche bei der Entwicklung der jungen Pilze verschwinden. Hierdurch hat sich ein unerwarteter Parallelismus zwischen den physiologischen Vorgängen bei der Keimung der höheren Gewächse und der Pilze herausgestellt. (C. 7 **101**. 391—393 [3.*] August).

E. Schulze und E. Bosshardt, *Über das Vorkommen von Glutamin in den Zuckerrüben und über das optische Verhalten desselben.* Die Vff. beschreiben die Methode, nach welcher es ihnen gelungen ist, aus den Zuckerrüben einen Körper zu isolieren, welcher alle Eigenschaften des Glutamins besitzt und bei der Zersetzung Glutaminsäure liefert. Um das spezifische Drehungsvermögen der letzteren zu bestimmen, wurde 1 g derselben in 12 ccm 15 prozentiger Salzsäure gelöst und die Lösung auf 20 ccm aufgefüllt. Diese Lösung drehte im SOLEIL-VENTZKE'schen Polarisationsapparat im 200 mm-Rohr (bei 20° C) 9° nach rechts. Diese Drehung stimmt mit derjenigen überein, welche die durch Zersetzung von Eiweifsstoffen mittels Salzsäure von den Vff. dargestellte Glutaminsäure zeigte. Für diese fanden sie unter gleichen Bedingungen eine Drehung von + 9°, für ein zweites Präparat + 9,3°.

Die Ausbeute an Glutamin betrug nicht viel mehr als 1 g pro Liter Rübensaft; aber es ist anzunehmen, dafs die im Safte vorhandene Quantität beträchtlich gröfser

war, denn bei der Abscheidung machen sich ohne Zweifel verschiedene Verlustquellen geltend. Da das Glutamin durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure in der Weise zerlegt wird, dafs die Hälfte seines Stickstoffs in Ammoniak übergeht, so läfst sich aus der Ammoniakmenge, welche in einer Rübensaftprobe nach dem Erhitzen mit Salzsäure sich findet, die Glutaminmenge berechnen, welche im Safte in maximo vorhanden gewesen sein kann. Diese Menge betrug für eine Durchschnittsprobe des von den Vff. verwendeten Rübensafts 5,96 g pro Liter. Begreiflicherweise kann diese Zahl beträgtlich zu hoch sein; ist sie richtig, so würde sich ergeben, dafs nur etwa 1 Fünftel der im Saft verhandenen Glutaminmenge nach dem von Vff. benutzten Verfahren gewonnen werden kann.

Da bei der polarimetrischen Bestimmung des Zuckers im Rübensaft die in letzterem neben Zucker enthaltenen optisch wirksamen Sbstanzen einen Fehler hervorbringen, so war es angezeigt, das Glutamin auf sein optisches Verhalten zu untersuchen. Schon in ihrer früheren Abhandlung (L. Ver. St. **29**. 298) haben die Vff. mitgeteilt, dafs bei einer konzentrierten wässerigen Auflösung des aus Runkelrüben dargestellten Glutamins (welche Auflösung in 100 ccm ungefähr 4 g Substanz enthielt) optische Wirksamkeit nicht konstatieren konnten. Das Gleiche war der Fall bei dem jetzt aus Zuckerrüben gewonnenen Präparat. Nach dem Hinzufügen einer Säure wurden die Glutaminlösungen aber optisch aktiv. So drehte z. B. eine Lösung, welche in 20 ccm 1 g Glutamin und 0,09 g Schwefelsäure enthielt, im SOLEIL-VENTZKE'schen Polarisationsapparat im 200 mm-Rohr 3° nach rechts. In einem zweiten Versuch wurde dem Glutamin so viel Schwefelsäure zugefügt, dafs auf ein Mol. Glutamin 1 Mol. H_2SO_4 kam; die betreffende Lösung, welche in 15 ccm 0,75 g Glutamin und 0,5034 g H_2SO_4 enthielt, drehte im 200 mm-Rohr 8° nach rechts (bei 17,5° C.).

Es ist anzunehmen, dafs die Genauigkeit dieser Bestimmungen, wenn auch genügend für den in diesem Falle verfolgten Zweck, doch keine sehr grofse ist; denn die für dieselben verwendeten Präparate waren nicht absolut rein; auch ist darauf aufmerksam zu machen, dafs durch starke Mineralsäuren das Glutamin schon in der Kälte allmählich verändert wird. Die betreffenden Lösungen wurden jedoch, um einen diesem Umstande entspringenden Fehler möglichst auszuschliefsen, unmittelbar nach ihrer Darstellung im Polarisationsapparat geprüft.

Ferner wurden noch einige Bestimmungen in einer mit Oxalsäure versetzten Glutaminlösung ausgeführt. Eine Lösung, welche in 15 ccm 0,75 g Glutamin und 0,647 g Oxalsäure (auf 1 Mol. des Amids 1 Mol kryst. Oxalsäure) enthielt, drehte im 200 mm-Rohre 8° nach rechts (bei 18° C.). In einem zweiten Versuch wurde dem Glutamin eine viel geringere Menge Oxalsäure zugesetzt; die Lösung welche in 20 ccm 0,541 g Glutamin und 0,06 g Oxalsäure enthielt, drehte im 200 mm-Rohr ungefähr 1° nach rechts.

Da der Rübensaft wegen eines Gehalts an Oxalsäure oder anderen organischen Säuren sauer reagiert, so ist es möglich, dafs das in ihm enthaltene Glutamin die Polarisationsebene dreht; vermutlich wird aber der für die Zuckerbestimmung dadurch bedingte Fehler nur ein geringer sein. Gesetzt dafs im Rübensaft 0,5 p. c. Glutamin enthalten ist, und dafs letzteres sich so verhält, wie in der mit wenig Oxalsäure versetzten Lösung in dem zweiten der von Vff. beschriebenen Versuche, so würde die durch dasselbe hervorgebrachte Drehung nur einige Zehntel Grade der SOLEIL-VENTZKE'schen Skala betragen.

Gröfser könnte der Fehler sein, wenn alles Glutamin in Form einer Oxalsäureverbindung[1] im Rübensaft sich vorfände. Die Vff. halten dies aber für unwahrscheinlich. Es ist bekannt, dafs aus Pflanzensäften, welche Asparagin enthalten, dieses Amid durch Krystallisation direkt gewonnen werden kann; demnach mufs dasselbe in freiem Zustand in den Säften vorhanden sein. Dafs für das Glutamin das Gleiche gilt, dürfte wohl nicht unwahrscheinlich sein. Freilich hat man dieses Amid bis jetzt aus den eingedunsteten Pflanzensäften nicht direkt durch Krystallisation gewinnen können. Der Grund dafür liegt aber höchstwahrscheinlich darin, dafs das Glutamin löslicher ist, als das Asparagin, und durch Beimengungen weit leichter am Auskrystallisieren gehindert wird.

Schliefslich nehmen die Vff. noch bezug auf die Arbeit von O. E. LIPPMANN über das Vorkommen von Leucin und Tyrosin in der Rübenmelasse (S. 307). LIPPMANN nimmt an, dafs diese Amidosäuren während der Verarbeitung des Rübensafts aus den Eiweifsstoffen des letzteren infolge der fortgesetzten Einwirkung des Kalks und der Alkalien entstanden seien; er fügt hinzu, dafs jene Körper allerdings schon fertig gebildet im Rübensaft enthalten gewesen sein könnten, dafs aber für letztere Annahme bis jetzt keinerlei Beweise oder auch nur Anzeigen vorlägen. Da jedoch nicht nur in Keimpflanzen, son-

[1] Dafs in den mit Oxalsäure, resp. Schwefelsäure im Äq.-Verhältnisse versetzten Auflösungen das Glutamin sich in Form einer Verbindung mit Oxalsäure, resp. Schwefelsäure vorfindet, ist wahrscheinlich; wenigstens ist vom Asparagin bekannt, dafs es Verbindungen mit diesen Säuren bildet.

dern auch im Kartoffelsaft Asparagin und Glutamin von Tyrosin, Leucin und ähnlichen Amidosäuren begleitet werden, so ist es gar nicht unwahrscheinlich, daſs auch im Rübensaft neben Glutamin oder Asparagin solche Körper vorkommen. Demnach ist es denkbar, daſs vom Leucin und vom Tyrosin der Melasse ein Teil schon im Rübensaft vorhanden, ein anderer erst während der Verarbeitung des Safts durch Zersetzung von Eiweiſsstoffen entstanden ist.

Daſs dem letzteren Vorgang auch ein Teil der meist erheblichen Glutaminsäure- und Asparaginsäure-Quantitäten entstammt, welche sich in der Melasse vorfinden, ist möglich; als die Hauptquellen dieser Amidosäuren sind aber doch wohl das Glutamin und das Asparagin des Rübensafts anzusehen. Dafür spricht u. a. der Umstand, daſs man nach den Untersuchungen SCHEIBLER's aus manchen Melassen Glutaminsäure, aus anderen Asparaginsäure erhält. Daſs die Eiweiſsstoffe des Rübensafts bei der Zersetzung durch Alkalien in einem Falle viel Glutaminsäure, in einem anderen viel Asparaginsäure liefern sollten, ist sehr unwahrscheinlich; den thatsächlichen Verhältnissen entspricht dagegen die Annahme, daſs der Rübensaft bald reich an Glutamin, bald reich an Asparagin ist. (Landw. Ver.-St. **32**. 129—136).

B. Schulze und **E. Flechsig**, *Vergleichende Untersuchungen an verschiedenen Pflanzensamen über die Gröſse der Amidbildung bei der Keimung im Dunkeln.* Die Vff. haben Versuche mit Erbsen, Bohnen, Lupinen, Roggen, Hafer, Gerste und Weizen gemacht, aus denen sich mit Wahrscheinlichkeit ergiebt, daſs die Pflanzensamen bei der Keimung nicht ihren stickstoffhaltigen Reservestoffen proportionale Mengen von Amiden produzieren, sondern daſs hierbei die Individualität der Pflanzenart zur Geltung kommt. (L. V.-St. **32**. 137—44.)

A. Gabriel Pouchet, *Über eine alkaloidähnliche Substanz aus der Koch'schen Nährgelatine.* Der Vf. hat im vorigen Jahre gezeigt, daſs in den Dejekten Cholerakranker eine alkaloidähnliche Substanz vorkommt, welche sehr veränderlich ist und sich gegen Menschen und Tiere als starkes Gift verhält. Es war nun von Interesse, die Entstehungsart dieses Alkaloids, sowie seine Beziehungen zur Cholera zu bestimmen. Zu diesem Behufe untersuchte Vf. auf Veranlassung von BROUARDEL die Nährlösungen, in welchen KOCH'sche Cholerabacillen kultiviert waren, und fand darin ebenfalls ein flüssiges Alkaloid, dessen äuſsere Eigenschaften (Geruch, Veränderlichkeit, Giftigkeit für Tiere etc.) identisch mit der aus Choleradejekten isolierten Substanz waren. Wenn weitere Versuche mit gröſseren Mengen solcher Kulturlösungen diese ersten Beobachtungen bestätigen sollten, so würde dies als ein indirekter Beweis dafür anzusehen sein, daſs der KOCH'sche Bacillus in der That das pathogene Agens der Cholera ist. Der Vf. wird die Versuche fortsetzen und dieselben zugleich auf die Lösungen von Reinkulturen anderer pathogener Mikroben ausdehnen. In seiner Inauguraldissertation vom Jahre 1880 hat er gezeigt, daſs im normalen Harn Alkaloide vorkommen. Seitdem hat er allein, sowie gemeinsam mit BROUARDEL, konstatiert, daſs sich in den Harnen gewisser Krankheiten auſser aller Affektion der Harnwege Alkaloide entwickeln, deren Natur und Menge mit gewissen Umständen variieren. (C. r. **101**. 510—11. [24.*] August.)

Gustav Wolffhügel, *Untersuchungen des Kaiserlichen Gesundheitsamtes über die Beschaffenheit des Berliner Leitungswassers in der Zeit vom Juli 1884 bis April 1885.* (Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte. Sep.-Abdr. September 1885.)

J. E. de Vrij, *Über Chinetum.* Das unter dem Namen Chinetum bekannte Gemenge von Chinaalkaloiden, stellt man am besten aus der China succirubra dar; die Rohalkaloide derselben werden in verdünnter Salpetersäure soviel als möglich aufgelöst, die filtrierte Flüssigkeit fast bis zum Kochen erhitzt und dann mit Natronlauge bis zur schwachalkalischen Reaktion versetzt. Das nach dem Erkalten sich vorfindende braune Harz trennt man von der darüber stehenden gelben Flüssigkeit und fällt aus der letzteren durch überschüssige Natronlauge das Chinetum heraus, welches nach dem Waschen auf Glasplatten bei gelinder Temperatur getrocknet wird.

Das Chinetum ist ein gelblich-weiſses Pulver und löst sich in verdünnten Säuren mit gelber Farbe; ein schlechtes Präparat ist sehr schwer in verdünnten Säuren löslich, und die Lösung ist dunkel gefärbt. (Sep.-Abd. aus Pharm. Weekblad. März. 1885.)

Maurice Robin, *Über das Eisenpeptonat.* Indem der Vf. die Eigenschaften des Eisenpeptonats untersuchte, fand er, daſs das Eisen durch die Gegenwart des Glycerins maskiert wird, unter der Bedingung, daſs letzteres vorher zugesetzt wird. Er verfuhr folgendermaſsen.

Eine Peptonlösung wurde mit einer gewissen Menge offizinellem Eisenchlorid versetzt und dann mit Glycerin vermischt. Zuletzt setzte man eine hinreichende Menge Ammoniakflüssigkeit von 30° hinzu. Das Ammoniak bildet zuerst ein Magma von Eisensesqui-

oxyd. Hierauf wird der Niederschlag durch Zusatz weniger Tropfen Ammoniak wieder aufgelöst. Die Flüssigkeit muſs schlieſslich gegen Lackmus neutral, klar und durchsichtig erscheinen. Nimmt man zuerst das Gemenge von Eisenchlorid und Pepton und versetzt es mit Ferrocyanür, so erfolgt die Bildung von Berlinerblau; wendet man dagegen die in der obigen Weise bereitete Flüssigkeit an, so entsteht weder mit Ferricyanid, noch mit Ferrocyanür eine Reaktion; wenn man aber einige Tropfen reiner Salzsäure hinzufügt, so entsteht der Niederschlag von Berlinerblau leicht.

Versucht man die Wiederauflösung in Ammoniak ohne Peptonzusatz, so ist diese unmöglich, ebenso auch wenn man zu Peptoneisenlösung kein Glycerin setzt. Hat man die zur Bildung eines Niederschlages ausreichende Menge Ammoniak zugesetzt und vermischt dann mit Glycerin, so ist dies erfolglos.

Die Eisenpeptonatlösung ist vollständig dialisierbar; sie läſst sich mit Blut und mit jeder anderen alkalischen Flüssigkeit mischen, ohne zu reagieren und ohne sich zu zersetzen. Man brachte einem Hunde 7 g der Eisenpeptonatlösung durch das Rectum bei und durch den Magen zu gleicher Zeit Ferricyankalium; das koagulierte Blut des Tieres zeigte im Serum keine blaue Färbung, während eine solche im Harn leicht durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure hervorgebracht wird. (C. r. **101.** 321—22. [27.*] Juli.)

A. Vogel, *Zur chemischen Wirkung des Lichts.* Die bekannte Thatsache, daſs der Schierling, der bei uns Coniin enthält, in Schottland keins hervorbringt, läſst nach dem Vf. darauf schlieſsen, daſs das Sonnenlicht bei Erzeugung der Alkaloide in den Pflanzen eine gewisse Rolle spiele. Hierfür spricht auch die Angabe, daſs die tropischen Cinchonasorten in unseren lichtarmen Gewächshäusern fast gar keine Alkaloide erzeugen. Hierfür konnte Vf. einen kleinen Beitrag zur Bestätigung liefern. Aus verschiedenen Gewächshäusern hat er Cinchonapflanzen untersucht und in keiner die charakteristische Chininreaktion gefunden; hierdurch ist zwar selbstverständlich die eventuelle Auffindung von Chinin in anderen Treibhauscinchonapflanzen nicht ausgeschlossen, besonders da die untersuchten Exemplare nur wenig entwickelt waren. Da aber die benutzte Reaktion noch sehr geringe Quantitäten von Chinin anzeigt, so darf wohl angenommen werden, daſs die untersuchten Chinarinden keine Spur von Chinin enthielten, und es kann kaum einem Zweifel unterliegen, daſs der Mangel an Sonnenlicht in den Gewächshäusern das Fehlen des Chiningehaltes mit bedingt.

Wenn somit das Sonnenlicht als ein fördernder Faktor der Alkaloidbildung in der lebenden Pflanze betrachtet werden darf, so ist andererseits das Sonnenlicht von entschieden nachteiligem Einfluſs auf den Chiningehalt der geschälten Rinde. Beim Trocknen der geschälten Rinde zersetzt sich das Chinin unter der Wirkung von hellem Sonnenlicht, und es bilden sich dunkel gefärbte, unkrystallisierbare, harzige Massen. Bei der Chininfabrikation wird daher auch das Trocknen der Rinden im Dunkeln vorgenommen.

Dieses eigentümliche Verhalten des Chinins zum Sonnenlichte hat sein Analogon in dem Verhalten des Chlorophylls zu den direkten Sonnenstrahlen. Bekanntlich ist die Entstehung des Chlorophylls in der Pflanze ganz und gar an das Licht gebunden, so daſs im Dunkeln wachsende, etiolierte Blätter keine Chlorophyllbildung zeigen. Sobald aber das Chlorophyll aus dem vegetabilischen Lebensverbande ausgeschieden worden, reicht eine kurze Einwirkung der direkten Sonnenstrahlen hin, um die grüne Farbe vollkommen zu zerstören.

Vf. vermutet, daſs auch die Tanninbildung in der lebenden Pflanze einigermaſsen von dem Lichte beeinflusst werde. Hierfür spricht die Thatsache, daſs der Gerbstoffgehalt der Buchen- und Lärchenrinde von unten nach oben, also von den weniger belichteten, zu den mehr belichteten Stellen entschieden zunimmt, und zwar in dem Verhältnis von 4 : 6 und von 5 : 10. Die sonnigen Gebirgslagen von mitterer Höhe liefern nach vielfacher Erfahrung durchschnittlich die gerbsäurereichsten Fichtenrinden. Am gröſsten ist der Tanningehalt bei Niederwaldbetrieb in Lichtstellung; während Dunkelstellung für die Gerbstoffproduktion ungünstig erscheint. Hierher gehört auch die Beobachtung, daſs dem Lichte vorzugsweise ausgesetzte Blätter verhältnismäſsig reich an Gerbstoff sind. Über diese Vegetationsvorgänge wird jedoch erst eine direkte Versuchsreihe endgiltige Aufklärung bringen. (Sitz.-Ber. d. Münchener Akad. math.-phys. Klasse. 1885. 1).

P. Vieth, *Die Milch einzelner Kühe und Ziegen verschiedener Rassen.* (Milchztg. **14.** 449—51. London.)

Herrm. Ad. Landwehr, *Zur Lehre von der Resorption der Fette.* Die Resorption der Fette geht im Dünndarm vor sich, der Magen hat keinen direkten Anteil daran, soweit herrscht Übereinstimmung bei den Autoren. Welche Sekrete aber die Aufnahme bewirken, darüber gehen die Ansichten trotz der zahlreichen Arbeiten noch auseinander. Da ein von der Darmwand gelieferter Verdauungssaft wohl nicht existiert, so faſste man immer wieder die von auſsen in den Darm gelangenden Sekrete, die Galle und den Pan-

kreassaft, für diese Funktion ins Auge. Dafs die Galle eine Hauptrolle bei der Fettresorption spielt, ist allgemein anerkannt.

Die Galle wirkt emulgierend auf die Fette, sagt man; Untersuchungen in dieser Richtung zeigen, dafs man beim Schütteln von Galle mit flüssigem Fett wohl eine feine Zerteilung des letzteren erhält, niemals aber eine bleibende Emulsion, das Fett scheidet sich beim Stehen bald wieder ab. Dies ist ein Verhalten, wie es jede Flüssigkeit von der Viscosität der Galle zeigt. In dieser physikalischen Eigenschaft kann also nicht die Wirkung der Galle liegen. Was nun die Einwirkung des Pankreassaftes betrifft, so wirkt derselbe bei der Resorption der Fette mit. Der Saft wie der wässerige Auszug der frischen Drüse bringen in Berührung mit Fett dieses in eine feine und bleibende Emulsion. Diese Emulsion tritt momentan ein und ist deshalb nicht auf eine Fermentwirkung, sondern auf eine physikalische Eigenschaft der Pankreasflüssigkeit zurückzuführen.

Vf. konnte bei seinen Untersuchungen des Mucins aus demselben ein Kohlehydrat, das er tierisches Gummi genannt, abspalten. Es ist das Mucin als eine Verbindung eines Kohlehydrates mit einer Globulinsubstanz aufzufassen. Die grofse Ähnlichkeit, die zwischen tierischen und Pflanzengummi besteht, und die ausgesprochene Eigenschaft des letzteren, Emulsionen zu bilden, veranlafsten Vf., in tierischen Emulsionen nach tierischem Gummi zu suchen. Sowohl im Chylus wie auch in der Milch fand sich das tierische Gummi, und zwar im freien Zustande. Es liefs zunächst die emulgierende Eigenschaft des Pankreassaftes tierisches Gummi vermuten. In der That gelang es, aus Pankreas tierisches Gummi zu gewinnen, und zwar etwa 1 g aus einer Drüse. Die Elementaranalyse zeigte, dafs dem Präparat die Formel $C_6H_{10}O_5$ zukam.

Gleichwie das pflanzliche Gummi durch Kochen mit Wasser seine viscose Beschaffenheit und damit bedeutend an emulgierender Kraft verliert, so auch das tierische. Beim Pflanzengummi sind bekanntlich diese beiden Zustände durch besondere Namen unterschieden. Arabin wird das Gummi genannt, wenn es sich in Wasser löst und ziemlich leicht filtriert; quillt es jedoch in Wasser nur auf, so spricht man von Metarabin. Im Pankreassafte ist das tierische Gummi im gequollenen Zustande und in Verbindung mit Kalk, der sehr hartnäckig festgehalten wird. Das Pflanzengummi erhält man bekanntlich auch stets in Verbindung mit Kalk. Durch den Nachweis des tierischen Gummis im Pankreassekret ist die emulgierende Eigenschaft desselben als auf diesem beruhend erklärt, und werden sicherlich Beziehungen zwischen Gehalt und Verdauungsperioden bestehen, die noch ermittelt werden müssen.

Wie steht es nun mit der emulgierenden Kraft der Galle? Es ergab sich zuerst die sehr auffallende Thatsache, dafs das Mucin, das man durch Essigsäurezusatz aus Galle erhält, beim Kochen mit verdünnten Säuren kein Kohlehydrat abspaltet. Das erklärte sich in folgender Weise. Versetzt man eine Lösung von Speichelmucin, das reich an Kohlehydrat ist, mit Galle, säuert mit Essigsäure an und filtriert vom Niederschlage ab, so enthält letzterer kein Kohlehydrat mehr, dagegen findet sich dasselbe frei im Filtrat. In dem Niederschlage aber finden sich reichlich Gallensäuren. Es ist also in diesem Falle eine Zerlegung des Mucins durch die Gallensäuren zu stande gekommen unter Freiwerden des Kohlehydrates, indem offenbar die Gallensäuren eine gröfsere Verwandtschaft zum Eiweifskomponenten des Mucins haben, als das tierische Gummi. Dies wirft ein ganz neues Licht auf die Funktion der Galle. Wenn dieselbe sich in den Darm ergiefst, trifft sie hier mit sehr viel Schleim zusammen, der teils aus dem Darm, teils aus dem Speichel stammt. All dieser Schleim wird durch die Galle derart zerlegt, dafs tierisches Gummi frei wird, welches nun auf die Fette emulgierend einwirken kann. Demgemäfs ist eine Hauptquelle des tierischen Gummis im Schleim des Darmes zu suchen. Die wichtigste Funktion des Mundspeichels wird darin zu suchen sein, dafs aus ihm später im Darm durch die Galle tierisches Gummi gebildet wird. Dieser Funktion gegenüber wird die diastatische Wirkung und die Formierung der Bissen zurücktreten. Man braucht nur einem Hunde beim raschen Schlucken von Fleischstückchen zuzusehen, um überzeugt zu sein, dafs hier, obgleich ihm das Maul von Speichel überläuft, weder eine Einwirkung auf das Glykogen des Fleisches, noch eine besondere Bildung von Bissen mit Hilfe von Speichel statt hat. Jetzt versteht man auch leicht, warum die Resorption der Fette bei Hunden mit Gallenfisteln so stark beeinträchtigt ist. (Ztschr. physiol. Chem. **9**. 61—79; Pharm. C.-H. **26**. 341.)

G. Leubuscher, *Versuche über die Resorption im Darmkanale.* In neuester Zeit hat sich immer mehr die Ansicht geltend gemacht, dafs bei der Aufnahme der Nährstoffe durch die Wand des Darmkanales die physikalischen Kräfte nicht ausreichen, dafs speziell die Aufnahme des Fettes und des Eiweifs unter Beihülfe von amöboiden Zellen erfolge. Es fragte sich nun, ob das Wasser und die Salzlösungen ausschliefslich nach den physikalischen Gesetzen der Diffusion, Filtration und Endosmose aufgenommen werden, oder ob auch für diese noch andere Bedingungen mit bestimmend sind. Vf. hat zur Lösung

dieser Frage im Laboratorium von HEIDENHAIN eine Reihe von Versuchen in abgebundenen Darmschlingen lebender Hunde angestellt, welche zu nachstehenden Resultaten geführt haben.

1. Bei fortschreitender Resorptionszeit hält die Resorption nicht gleichmäfsig an, sondern nimmt allmählich ab.

Bei steigendem Innendrucke steigt die Resorptionsgeschwindigkeit bis zu einer bei etwa 100 mm Wasserdruck gelegenen Grenze; wird der Innendruck noch weiter erhöht, so nimmt die Resorption schnell ab und hört schliefslich ganz auf. Der Grund für die Zunahme der Resorption bei geringen Drucksteigerungen ist die Entfaltung der Darmschleimhaut; das Sinken derselben bei höheren Drucken wird durch eine Kompression der Blutgefäfse erklärt.

3. Kochsalzlösungen von $^1/_4$—$^1/_2$ p. c. werden unter sonst gleichen Umständen schneller resorbiert, als salzfreies Wasser, was nach der Diffusionshypothese nicht erklärlich ist. Über dieser Konzentration sinkt die Resorptionsgeschwindigkeit; bei Konzentrationen von 2—10 p. c. nimmt die Flüssigkeit im Darmlumen zu, während das Kochsalz aus dem Schlingeninhalte schwindet.

4. Lösungen von Natriumsalzen werden besser resorbiert, als Kaliumsalzlösungen, obschon Kalisalze gröfsere Diffusionsgeschwindigkeiten besitzen, als Natronsalze.

5. Während der Verdauung geht die Resorption schneller vor sich, als während des nüchternen Zustandes; wahrscheinlich weil während der Verdauung die Blutgefäfse des Darmes erweitert sind.

6. Säuren, anorganische wie organische, werden vom alkalischen Darmsafte neutralisiert und dann resorbiert. Freie Säuren scheinen die Darmwand nicht zu passieren. (Jenaische Ztschr. f. Naturw. **18**. 808; Naturf. **18**. 276.)

7. Analytische Chemie.

R. Engel und **J. Ville**, *Über zwei neue Indikatoren zur alkalimetrischen Bestimmung freier Basen neben Carbonaten.* Zu diesem Zwecke ist bereits von DEGENER das Phenacetolin und von WARDER das Phenolphtaleïn vorgeschlagen worden.

Die Vff. benutzen seit langer Zeit zu dem gleichen Zwecke zwei andere Indikatoren, von denen besonders der eine das Ende der Reaktion mit viel gröfserer Präzision erkennen läfst, als jene.

Die erste dieser Substanzen ist die Indigschwefelsäure. Man bereitet dieselbe, indem man die durch rauchende Schwefelsäure dargestellte Indiglösung mit ihrem zehnfachen Volum Wasser verdünnt, durch Calciumcarbonat neutralisiert und filtriert. Durch alkalische Carbonate wird die blaue Farbe der Flüssigkeit nicht verändert, durch kaustisches Kali und Natron dagegen gelb gefärbt. Um hiermit z. B. kaustisches Kali neben Kaliumcarbonat zu bestimmen, setzt man zu dem Gemenge zwei oder drei Tropfen des Reagens; die Flüssigkeit wird gelb und nimmt ihre ursprüngliche Farbe an, sobald die Neutralisation des Kali vollendet und in der Flüssigkeit nur noch Kaliumcarbonat enthalten ist. Ehe die Blaufärbung eintritt, nimmt die Flüssigkeit eine grünliche Färbung an; arbeitet man aber auf einem weifsen Untergrunde, so läfst sich leicht beobachten, dafs jeder Tropfen der titrierten Schwefelsäure eine blaue Wolke in Berührung mit der Flüssigkeit hervorbringt. Man fährt mit dem Zusatze der Säure so lange fort, bis sie gleichmäfsig blau geworden ist und das Auftreten einer solchen Wolke nicht mehr wahrgenommen werden kann.

Das lösliche Poirrierblau C. L. B. in einer Verdünnung von 2 : 1000 ist als Indikator noch empfindlicher. Die Lösung bleibt bei Gegenwart von alkalischen Carbonaten blau und wird durch kaustische Alkalien rot. Setzt man demnach zu einem Gemenge von alkalischem Carbonat und kaustischer Base einen bis zwei Tropfen des Reagens, so erhält man eine Rosaflüssigkeit, in welcher jeder Tropfen titrierter Schwefelsäure eine blaue Färbung hervorbringt, die aber so lange wieder verschwindet, als noch freie Base in der Flüssigkeit vorhanden ist. (C. r. **100**. 1073—74. April.)

R. Engel und **J. Ville**, *Über die mafsanalytische Bestimmung der Carbonate und Dicarbonate durch titrierte Flüssigkeiten.* Zu diesem Zwecke wenden die Vff. das in der vorigen Mitteilung angegebene Reagens (Poirrierblau C. L. B.) als Indikator an. Man verfährt folgendermafsen.

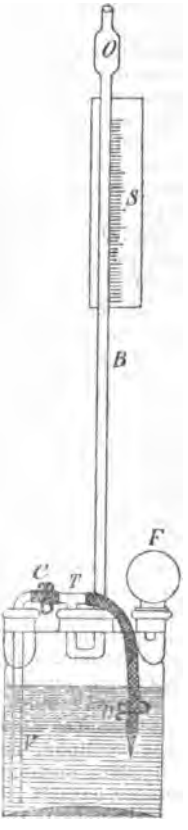
Zu 10 ccm der Lösung, in welcher man die freie Base bei Gegenwart eines Carbonates bestimmen will, setzt man drei bis vier Tropfen der Reagenslösung in der Konzentration von 2 : 1000 hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich rosa. Versetzt man sie nun mit titrierter Schwefelsäure, so bleibt sie rosa, solange noch überschüssige Base vorhanden ist. Gegen das Ende geht die Farbe in Violett und dann in reines Blau über. Hierdurch ist der Endpunkt der Reaktion bezeichnet. Man braucht diese Bestimmung nur

zwei- bis dreimal ausgeführt zu haben, um sie mit derselben Sicherheit und Raschheit zu Ende zu bringen, wie eine gewöhnliche alkalimetrische Bestimmung mit Lackmus oder Orange Nr. 3. Man muſs mit sehr verdünnten Flüssigkeiten arbeiten, damit die titrierte Schwefelsäure keine Kohlensäureentwicklung veranlaſst.

Die Möglichkeit, die freien Alkalien bei Gegenwart von alkalischen Carbonaten zu bestimmen, hat nun zu einer Methode geführt, mittels deren man die Carbonate selbst bestimmt. Man treibt in einem geschlossenen Gefäſse durch Schwefelsäure die Kohlensäure des Carbonates aus und läſst dieselbe durch eine bekannte Menge titrierter Kalilauge absorbieren. Dann braucht man nur in der Absorptionsflüssigkeit das noch übrig gebliebene freie Alkali zu bestimmen, um durch Differenz diejenige Kalimenge zu finden, welche sich mit der Kohlensäure verbunden hatte, und hierdurch läſst sich das Gewicht der Kohlensäure berechnen.

In derselben Weise läſst sich leicht die Kohlensäure bei Gegenwart von alkalischem Dicarbonat, und alkalische Dicarbonate bei Gegenwart von neutralen Carbonaten bestimmen.

Zu diesem Zwecke färbt man ein gewisses Volum der Lösung mit zwei oder drei Tropfen Poirrierblau, versetzt dieselbe mit einem bekannten Volum titrierter Kalilauge, welches hinreichend ist, damit die Flüssigkeit nachher einen Überschuſs von freiem Alkali enthält. Dieses erkennt man an der Rotfärbung des Indikators. Hierauf titriert man, wie oben angegeben, das überschüssige Kali. Die Differenz zwischen der zugesetzten Kalimenge und dem gefundenen Überschusse ist gleich demjenigen Kali, welches nötig war, um die freie Kohlensäure zu fixieren und das Dicarbonat in neutrales Carbonat umzuwandeln. Wenn man andererseits durch eine gewöhnliche alkalimetrische Bestimmung die Menge des mit Kohlensäure verbundenen, ursprünglich in der Flüssigkeit vorhandenen Kali bestimmt, so hat man alle Daten, welche nötig sind, um im ersten Falle die freie Kohlensäure, und im zweiten die Menge des neben neutralem Carbonat vorhandenen Dicarbonates zu berechnen. (Bull. Par. **44**. 17—18. 5. Juli.)



K. Burdon, *Titrierapparat für Zuckerfabriken.* Dieser erfordert, wie aus der nebenstehenden Figur zu sehen, kein Gestell, da als solches das dreihalsige Säuregefäſs dient. In dem ersten Halse ist das Steigrohr *V* befestigt, im zweiten das T-Rohr *T*, welches die Verbindung zwischen Steigrohr, Bürette *B* und Titrierspitze herstellt. Wird nun der Kautschukballen *F* zusammengedrückt und der Quetschhahn *C* geöffnet, so füllt sich bei geschlossenem Quetschhahne *D* die Bürette. Das Titrieren wird mittels des Quetschhahnes *D* bei geschlossenem Quetschhahne *C* vorgenommen. Die Bürette *B* ist oben bei *O* erweitert, damit infolge stärkeren Zusammendrückens des Ballens *F* die Säure nicht etwa überflieſse. Die Skala *S* wird so eingestellt, daſs ihr Nullpunkt mit dem Säurestande in der Bürette zusammenfällt; nachher titriert man und liest die berechnete Alkalität ab. (Ztschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen **9**. 100; Pol. J. **256**. 503.)

Ernest H. Cook, *Nachweis und Bestimmung von Jod.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 471—74. Juli; C.-Bl. 1885. 281.)

Andrew Thomson, *Über eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Eisen.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 493. Juli; C.-Bl. 1885. 522.)

Thomas Moore, *Neue und rasche Methode zur Analyse des Neusilbers.* Man löst 0,5 g der Legierung in Königswasser und dampft im Wasserbad zur Trockne; den getrockneten Rückstand versetzt man mit 25 ccm Salzsäure vom spezischen Gewicht 1,160, verdünnt auf 250 ccm, erwärmt die Lösung auf 70° und fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Hierauf filtriert man und wäscht mit Salzsäure von spez. Gew. 1,05, welche zuvor mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, und zuletzt mit Schwefelwasserstoffwasser. Der Niederschlag wird in einem Becherglas gewaschen und in Cyankalium gelöst; durch gelindes Erwärmen ist die Lösung in wenigen Sekunden vollendet, man darf nicht mehr Cyankalium anwenden, als zur Lösung nötig ist. Die Lösung versetzt man dann mit 20 ccm einer konzentrierten Lösung von Ammoniumcarbonat, verdünnt auf ungefähr 250 ccm, erhitzt 1 oder 2 Minuten lang zu Sieden, setzt noch ein wenig von der Carbonatlösung hinzu, erwärmt auf 70° und unterwirft der Elektrolyse. Der Vf. braucht hierzu drei BUNSEN'sche Elemente und erreicht dadurch in 2—3 Stunden eine vollständige Zerset-

zung. Das abgeschiedene Kupfer ist glänzend und bildet eine zusammenhängende Masse. Es wird getrocknet und gewogen.

Das Filtrat vom Kupferniederschlag wird zur Trockne gebracht, der Rückstand in Wasser gelöst und mit einer hinreichenden Menge Kaliumcyanat versetzt, um den zuerst gebildeten Niederschlag wieder zu lösen. Ist etwas Eisen zugegen, so bleibt dasselbe teilweise ungelöst, doch hat dies keinen Einfluſs auf das Resultat. Die Lösung wird in eine Flasche von 600 ccm gebracht, mit farblosem oder höchstens schwachgelblich gefärbtem Schwefelammonium versetzt und auf etwa 400 ccm verdünnt. Man setzt dann einen Trichter auf die Flasche, bringt eine Platinspirale in die Flüssigkeit, um das Stoſsen zu verhüten, und siedet, bis der Dampf keine Wirkung auf Reagenspapier mehr zeigt. Hierbei tritt eine doppelte Zersetzung ein: Cyanammonium entweicht, während Schwefelzink niedergeschlagen wird; letzteres wird abfiltriert und mit siedendem Wasser gewaschen, welches so viel Natriumcarbonat gelöst enthält, als zur Hervorbringung einer deutlich alkalischen Reaktion nötig ist. Die Filtration des so erhaltenen Niederschlags bietet nicht die geringsten Schwierigkeiten, indem das Natriumcarbonat das durchgehen des Sulfides durch das Filter verhindert. Letzteres wird dann ausgewaschen, in das Carbonat umgewandelt und als Oxyd in bekannter Weise gewogen. Ist etwas Eisen zugegen, so wird dasselbe durch abermalige Auflösung des gewogenen Zinkoxydes in Salzsäure und Fällung mit Ammoniak abgeschieden und der Nickellösung hinzugefügt.

Das Filtrat, welches das Nickel enthält, wird mit Salzsäure angesäuert und in der Wärme mit Brom digeriert, bis eine klare Lösung entsteht; hierauf verdampft man mit Königswasser zur Trockne, fällt die erhaltene Lösung durch Kaliumhydrat und Brom, filtriert den schwarzen Niederschlag ab, wäscht ihn aus, löst ihn auf dem Filter in verdünnter Schwefelsäure, verdampft mit überschüssigem Ammoniak und unterwirft der Elektrolyse. Etwa vorhandenes Eisen wird als Oxyd abfiltriert und gewogen. (Chem. N. **52**. 20—21. 10 Juli.)

R. Fresenius und **E. Hintz**, *Bestimmungen von Zinn in Zinnhärtlingen.* (Ztschr. anal. Chem. **24**. 412—14. Aug.)

R. Fresenius, *Neue Reaktion auf Titansäure.* Diese wird hervorgerufen durch die gelbliche Flüssigkeit, welche man schon bei kurzer Einwirkung von wässriger schwefliger Säure auf Zinkspäne oder auch auf granuliertes Zink erhält, somit durch hydroschweflige Säure (nach SCHÜTZENBERGER) oder unterschweflige Säure (nach BERNTHSEN), nicht aber durch schweflige Säure oder dithionige Säure. Mischt man das Reagens mit einer etwas konzentrierteren schwefelsauren oder salzsauren Lösung von Titansäure, z. B. einer solchen, welche in 1 ccm 1,5 mg Titansäure enthält, so erhält man sofort eine insensiv rote Färbung mit Neigung ins Rotgelbe, welche bald rotgelb, dann gelb wird und allmählich verblaſst. Je mehr freie Säure die Lösung enthält, um so rascher verläuft der Farbenwechsel. Bei erneuertem Zusatz des Reagens erneuert sich die Reaktion. Schüttelt man die rot gewordene Flüssigkeit mit Äther, so färbt sich der Äther nicht. Vf. macht hierauf besonders aufmerksam, weil in der eben erschienenen funfzehnten Auflage seiner Anleitung zur qualitativen Analyse, in welche er die Reaktion aufgenommen hat, infolge eines Schreib- oder Druckfehlers das Wort nicht fehlt, wie dies später unter Corrigenda angegeben werden wird.

Enthält eine Titansäurelösung in 1 ccm nur 0,15 mg Titansäure oder weniger, so erhält man bei Zusatz des Reagens nur eine gelbe Färbung. Dieselbe läſst sich, wenn ein Reagiercylinder fast mit der Flüssigkeit gefüllt ist und man von oben durch die Flüssigkeit sieht, noch gut erkennen, wenn 1 ccm auch nur 0,02 mg Titansäure, ja selbst noch weniger enthält.

Was die Anwendbarkeit dieser Reaktion mit hydroschwefliger Säure betrifft, so ist zu beachten, daſs man dieselbe nur gebrauchen kann, wenn andere Säuren oder Oxyde nicht zugegen sind, deren Lösungen unter Färbung der Flüssigkeiten reduziert werden. Sie ist also z. B. nicht brauchbar bei Gegenwart von Molybdänsäure, Wolframsäure, Chromsäure, Niobsäure und Vanadinsäure, weil bei Zusatz von hydroschwefliger Säure zu den sauren Lösungen der genannten Säuren infolge eintretender Reduktionen bei Molybdänsäure blaugrüne, grüne bis braune, bei Wolframsäure tiefblaue, bei Chromsäure grüne, bei Vanadinsäure hellblaue, dann braune, bei Niobsäure hellblaue Färbung eintritt.

Da die beschriebene Titansäurereaktion nur durch hydroschweflige, nicht aber durch schweflige oder dithionige Säure hervorgerufen wird, so kann eine Titansäurelösung auch als Reagens auf hydroschweflige Säure und namentlich zur Unterscheidung derselben von schwefliger und dithioniger Säure dienen. (Ztschr. anal. Chem. **24**. 410—12. August.)

H. Hager, *Cyanidiertes Ferrichlorid, ein Reagens auf Aldehyde, Wasserstoffsuperoxyd, Tannin etc. als Verunreinigungen des Äthers.* (Pharm. Centralh. **26**. 417—18.)

H. Hager, *Cyanidiertes Ferrichlorid, ein sehr empfindliches Reagens.* (Pharm. Centralh. **26**. 390—91.)

H. Hager, *Reagens auf Benzoesäure, aus Benzoe sublimiert und auf Benzoesäure über Harz sublimiert.* (Pharm. Centralh. **26**. 392—93.)

A. Ihl, *Phenol und Diphenylamin als Reagenzien für Kohlehydrate.* Im Anschluſs an die Arbeiten von REICHL über die Kondensation von Kohlehydraten mit den Phenolen, zeigten A. IHL und A. PECHMANN (Ber. d. österr. Ges. z. Förd. d. chm. Ind. 1884. 106), daſs jene Reaktionen schon bei Gegenwart von wenig konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung prächtig roter oder violetter fluoreszierender Farbstoffe vor sich gehen. Der Vf. hat nun diese Verhältnisse weiter untersucht.

Die Phenole liefern jene charakteristischen Farbereaktionen auch bei Gegenwart von Salzsäure. Zu dem Zwecke wird eine alkoholische Auflösung des betreffenden Phenoles, wie der beiden Naphtole, des Resorcins, Phloroglucins und der Pyrogallussäure, mit dem fein gepulverten Kohlehydrat und Salzsäure versetzt und vorsichtig erwärmt. Wenn man die verschiedenen Kohlehydrate, wie Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker, Dextrin, Stärke, mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure kocht, so gehen sie in caramelartige Körper über, welche mit den Phenolen bei Gegenwart von Salzsäure ebenfalls leicht farbige Verbindungen liefern; besonders reaktionsfähig ist Rübenzuckercaramel.

Auch Diphenylamin wirkt auf Kohlehydrate bei Gegenwart von Alkohol, Schwefelsäure oder Salzsäure farbstoffgebend ein; es entstehen Verbindungen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol jedoch löslich sind. Am empfindlichsten wirkt Diphenylamin auf Rübenzucker ein. Versetzt man ein Gemisch beider Körper mit Alkohol und etwas Schwefelsäure, so färbt sich die Masse unter Erwärmen zuerst gelbgrünlich, dann rot, violett, schlieſslich blau, welche Farbe die Flüssigkeit auch beim Erhitzen beibehält. In Wasser ist der blaue Farbstoff unlöslich, löst sich aber in Alkohol mit schön himmelblauer Farbe auf. Von Alkalien wird der Farbstoff gerötet, von verdünnter Salzsäure aber wieder hervorgerufen. Versetzt man gleiche Mengen Rübenzucker und Diphenylamin mit Alkohol und Salzsäure und erwärmt, so färbt sich die Masse zuerst violettrot, nach einiger Zeit schön blau. In Wasser scheidet sich der Farbstoff bläulichweiſs ab, in Alkohol ist er mit schön blauer Farbe löslich. Die anderen Kohlehydrate geben erst nach längerem Kochen mit Salzsäure die blaue Färbung. (Chem. Ztg. 1886. 231, 451 und 485; Pol. Not. **40**. 188—89.)

Ad. André, *Prüfung des Perubalsams.* (Arch. Pharm. [3.] **23**. 561—576. Anfang August.)

Kleine Mitteilungen.

Über tierisches und pflanzliches Pepsin, von O. SCHADE. (Schluſs aus voriger Nummer.) — In dem Verhalten gegen Säure und Alkali besteht also ein ganz wesentlicher Unterschied zwischen dem tierischen und pflanzlichen Pepsin. Höchst energisch wirkt das Pflanzenpepsin auf Fleisch; in milchsaurer und alkalischer Lösung wird das 70—85fache vom eigenen Gewicht bei 50° in wenigen Stunden gelöst und sogar in ganz zusatzfreier Lösung findet eine beträchtliche Verdauung statt, während Vf. bei den animalischen Pepsinen nur in salzsaurer Lösung gute Resultate erzielte. Auch scheinen die Zersetzungsvorgänge hierbei verschieden, denn bei dem animalischen Pepsin behalten die Fleischrückstände ihre faserige Struktur und die überstehende Flüssigkeit ist schwach fleischfarbig, während bei dem vegetabilischen Pepsin ein grauer Schlamm zurückbleibt und die überstehende Flüssigkeit nahezu farblos ist. Für medizinische Zwecke ist hinsichtlich des Papayotins jedenfalls die wie oben angegebene schwach alkalische Lösungsform vor allem angezeigt, da diese die markanteste eiweiſs- und gewebelösende Kraft besitzt, ohne daſs das Alkali selbst sich unangenehm bemerklich macht.

Das Alkali scheint bei der Einwirkung auf Eiweiſs notwendig, um das Papayotin überhaupt aktionsfähig zu machen, ohne daſs ihm selbst dabei aber irgend welcher direkte Einfluſs auf den Verflüssigungsprozeſs, wie vergleichende Versuche mit derselben Lauge ohne Papayotinzusatz beweisen, zukommt. Vf. hat bei späteren Versuchen das Quantum des Alkali noch weiter verringert und mit 0,1prozentiger Lauge gearbeitet, in der Weise, daſs 1,0 der offizinellen 0,15prozentiger Kalilauge mit 150,0 Wasser und 0,1 Papayotin bei 40° auf 10,0 koaguliertes Eiweiſs, welches nach GEISSLER's Angabe (fünf Minuten langes Kochen, Durchreiben durch ein Sieb mit 2 mm weiten Öffnungen) hergerichtet war, einwirkten und nach viereinhalbstündiger Digestion war eine nahezu vollständige, wenn auch trübe Lösung erzielt, während in einem gleichzeitig

vorgenommenen Versuche mit 150,0 einer 0,2prozentigen Salzsäure das zu 0,1 angewandte Papayotin ohne Effekt blieb; die Eiweifsstückchen blieben, was sie waren.

Das zu den Versuchen verwendete Papayotin ist von GEHE in Dresden bezogen. Im Handelsberichte vom September 1884 der genannten Firma heifst es über Papayotinum:

„Dieses bewährte Antidiphtheriticum bleibt fortgesetzt gut begehrt. Unseren Freunden in Zentralamerika, die sich für die Darstellung dieses Artikels interessierten, gaben wir auf grund unserer Erfahrungen wiederholt Vorschriften für die Gewinnung desselben, dahin gehend, den frischen Milchsaft der Früchte mit Wasser zu verdünnen und, nachdem sich die harzigen Teile abgesondert haben, zu filtrieren, nötigenfalls die Flüssigkeit so lange mit Alkohol zu versetzen, bis eine geringe Fällung von Papayotin entsteht, welche die Unreinigkeiten mit fortreifst, die klare Flüssigkeit in das ca. siebenfache Quantum 90 proz. Alkohols zu gieſsen und den auf Leinwandbeutel gebrachten Niederschlag scharf auszupressen und bei gelinder Wärme zu trocknen. Ist ein Verderben der wässerigen Lösung zu befürchten, so mufs dem durch etwas Chloroformzusatz vorgebeugt werden. Der Reinigung so dargestellten Papayotins mit Knochenmehl wollen wir uns schon selbst unterziehen."

Vf. führt dies an, um der Darstellung des angewandten Papayotins Erwähnung zu thun, da sich im Handel auch Papayotine befinden, welche aus den Blättern der Carica Papaya, oder aus dem Safte der Früchte nach vorausgegangener Gärung hergestellt sind, und welche jedenfalls anders reagieren, denn über die Wirkungen des Papayotins begegnet man in der Litteratur viel Widersprechendem. (Vortrag, gehalten im naturw. Verein des Regierungsbez. Frankfurt a. O.; Pharm. Centralh. **26**. 268—70.)

Pineytalg, von FR. v. HÖHNEL und J. F. WOLFBAUER. Unter dem Namen Butterbohnen kommen jetzt eigentümliche grofse Fettsamen in den Handel, welche nach den vorliegenden Ölkuchen und Fettproben bereits verarbeitet werden. Das Handelsprodukt besteht nur aus den geraden zerbrochenen Keimen der endospermlosen Samen. Eine von den Vff. vorgenommene botanische Untersuchung ergab mit aller Bestimmtheit, dafs es die Samen von Vateria indica L. (V. malabarica Blum., Elaeocarpus copalliferus Retz.) sind, also von jenem Baume der indischen Halbinsel und besonders Malabars, von welchem gerade in den letzten Jahren sehr bedeutende Mengen von vegetabilischem Talg (Malabartalg, Pineytalg) nach Europa kamen; es kommt daher jetzt nicht nur das in Indien bereitete Produkt, sondern auch der Rohstoff im mitteleuropäischen Handel vor. Von Vateria indica stammt bekanntlich auch der sogen. Manillakopal.

Die Samen enthalten in lufttrocknem Zustande 49,21 p. c. eines grünlichgelben, im Lichte sich rasch bleichenden festen Fettes, welches sich durch einen eigentümlichen angenehmen, schwach balsamischen Geruch auszeichnet und die Bezeichnungen Pineytalg, Pflanzentalg, Vateriafett und Malabartalg führt. Das Fett ist sehr leicht verseifbar. Die Fettsäure, welche sich aus den Verseifungsprodukten abscheiden läfst, schmilzt bei 56,6° C. und erstarrt bei 54,8° C., zeigt also einen hohen Schmelzpunkt und ist ein Gemenge von Ölsäure mit festen Fettsäuren; letztere schmelzen bei 63,8° C. und betragen 60 p. c. vom Gewichte des Pflanzentalges. Mit diesem hohen Schmelzpunkte ist jedoch keineswegs ein hoher Härtegrad verknüpft; das hervorragend krystallinische Produkt ist vielmehr weich und leicht zerreiblich. (Pharm. Centralh. **26**. 357.)

Bedeutendes Zinnerzvorkommen in den Vereinigten Staaten, von BAILEY. Die Zinnproduktion der Erde wird für das Jahr 1883 auf 45 770 t geschätzt, wovon etwa der dritte Teil in den Ver. Staaten konsumiert wurde. Diese bisher im Zimmerbedarfe vorwiegend von England abhängig, hoffen bald ihren Bedarf nicht allein durch eigene Produktion zu decken, sondern auch Zinn für lange Zeit exportieren zu können. Zu diesen Hoffnungen berechtigen nach dem Vf. die neuesten Aufschlüsse in den Black Hills, welche sich auf eine Fläche von 12 engl. Meilen Länge und 7—8 Meilen Breite verteilen und deren Zentrum Harney Peak ist. Die Gänge erreichen Mächtigkeiten von 50 Fufs und sind viel reicher, als die von Cornwall, woselbst die Baue schon eine bedeutende Tiefe erreicht haben, während in den Black Hills Tagebau eingeleitet wird. Das Seifenzinnerz, welches bis 50 p. c. Zinn enthält, ist in so grofsen Mengen vorhanden, dafs es allein auf wenigstens 20 Jahre den Bedarf deckt. Die wichtigsten Aufschlüsse sind dermalen die von Nigger Hill. (Iron **24**. 154; B.- u. H.-Z. **44**. 323.)

Darstellung von Chromgrün (Guignetgrün). Glühen eines Gemisches von saurem chromsauren Kali und Borsäure, Auslaugen der Masse, Nafsmahlen des Rückstandes (Chromoxyd), Waschen der Masse, Pressen und Trocknen bei 100° C.; Gewinnung von Borsäure aus den ersten Waschwässern nach dem Eindampfen mittels Salzsäure, wobei aus dem borsauren Kali die Borsäure krystallinisch ausgeschieden wird. (Chem.-Ztg. 1885. Nr. 48; B.- u. H.-Ztg. **44**. 323.)

Blutserumquecksilber, von BOCKHART. Unter dem Namen Serosublimat hat LISTER eine Verbindung von Sublimat mit überschüssigem Serumalbumin zu Verbandzwecken empfohlen

(Ph. C. **25**. 602). Vf. empfiehlt eine ähnliche Lösung zur Injektionsbehandlung der Syphilis, nur läßt er das ausgefällte Quecksilberalbuminat nicht in überschüssigem Eiweiß, sondern in Kochsalz lösen (Ph. C. **26**. 148). Zur Darstellung giebt er folgende Vorschrift:

Nach dem KOCH'schen Verfahren sterilisiertes (Pferde-, Hammel- oder Ochsen-) Blutserum wird filtriert und von dem Filtrate 40 ccm in einen graduierten Meßcylinder gegossen. Das Albumin dieses Blutserums wird nun mit einer längere Zeit auf 50° erwärmten Lösung von 3 g Sublimat in 30 g destilliertem Wasser gefällt (3 g Sublimat lösen sich nicht in 30 g kaltem Wasser). Der entstandene Niederschlag von Quecksilberalbuminat wird nun gelöst durch Hinzufügen einer Kochsalzsolution von 7 g Natriumchlorid in 20 g destilliertem Wasser. So hat man dann eine 3prozentige Lösung des Blutserumquecksilbers erhalten. Durch Zugießen von so viel destilliertem Wasser, bis die Gesamtmenge der Lösung 200 g beträgt, erhält man die zum gewöhnlichen Gebrauch passende $1^1/_2$prozentige Lösung von Blutserumquecksilber. 1 g dieser Lösung enthält 0,015 g Sublimat an Eiweiß gebunden. Die zur Herstellung des Blutserumquecksilbers dienenden Glasgefäße werden vor dem Gebrauche sorgfältig gereinigt und mit Sublimatlösung desinfiziert.

100 g Blutserum enthalten im Durchschnitt 8—10 g Albuminstoffe, größtenteils Serumalbumin. Bei der Sterilisation des Blutserums gerinnen in der Regel geringe Mengen von Albumin, so daß 100 g sterilisiertes Blutserum nach der Filtration mindestens 8 g Albumin enthalten. Es wird also nicht alles in den 40 g Blutserum enthaltene Albumin durch die 3 g Sublimat gefällt. Der ganz geringe Eiweißüberschuß (ca. 0,2 g) in der Quecksilberlösung beeinträchtigt deren Güte jedoch keineswegs. Dagegen fand Vf., daß bei größerem Eiweißüberschuß das Präparat leicht trübe wird. Wenn er auf 50 g Blutserum 1,0 oder 2,0 g Sublimat nahm, trat in der Lösung nach einigen Tagen Trübung auf. Die trüben Bestandteile enthielten zu Calomel reduziertes Quecksilberchlorid.

Die dreiprozentige und die aus ihr hergestellte $1^1/_2$prozentige Lösung des Blutserumquecksilbers ist eine gelbliche, opalisierende Flüssigkeit; bei auffallendem Lichte scheint sie ganz trübe zu sein, bei durchfallendem Lichte ist sie vollkommen klar. Sie reagiert neutral. Beide Lösungen sind sehr haltbar, wenn sie in dunklem Glase an kühlem Orte aufbewahrt werden. Vf. bewahrt heute noch 100 g einer dreiprozentigen Lösung auf, die im Monat November v. J. bereitet wurde und jetzt noch so klar ist, wie am Tage ihrer Herstellung. Niemals wurde Trübung bemerkt, wenn die Lösungen in dunklem, verschlossenem Glase an kühlem Orte aufbewahrt wurden.

Der Preis des Blutserumquecksilbers ist ein geringer, und die zu seiner Bereitung aufzuwendende Mühe eine unbedeutende. Ist man nicht in der Lage, das Blutserum selbst zu sterilisieren, so kann man sterilisiertes in zugeschmolzenen Kölbchen beziehen. 200 g desselben kosten 5 M., also 40 g 80 Pf. Berechnet man nun den Preis des zur $1^1/_2$prozentigen Blutserumquecksilberlösung nötigen Sublimates, Kochsalzes und Wassers zu 20 Pf., so kosten dann, ohne Einrechnung der aufzuwendenden Mühe, 200 g der Lösung 1 M. Zu der Geringfügigkeit des Preises tritt der Umstand der großen Haltbarkeit der Lösung. (Monatsh. f. Dermatol. **4**. Nr. 5; Pharm. C.-H. **26**. 267.)

Der neue Sprengstoff Romit. Der Romit ist von RUDOLF SJÖBERG, dem bekannten Erfinder des Sebastins, erfunden, und hat eine chemische Zusammensetzung in fester Form. Er enthält weder Nitroglycerin noch ähnliche Verbindungen, weder Schießbaumwolle, noch irgend einen Bestandteil derselben. Gelblich von Farbe, ist er ein etwas klebriges Pulver, das im freien Raume durch Zündhütchen nicht explodiert, was bekanntlich bei anderen Sprengstoffen der Fall ist. Eine Folge dieser Eigentümlichkeit ist die Unanwendbarkeit des Romits zu Attentatszwecken. Romit explodiert nur in fest umschlossenem Raume, z. B. in Bohrlöchern, Granaten, Bomben etc., und da nur durch das gewöhnliche, zur Explosion des Dynamits angewendete Zündhütchen. Der Romit soll daher ganz ungefährlich bei der Anwendung sein und eine ebenso große Sprengkraft als irgend eines der bisher bekannten Explosivs besitzen.

Er kann ohne weiteres, wo und wenn man will, ganz nach Bedarf gefertigt werden; als nicht explosiv im freien Raume eignet der Romit sich zur Beförderung mit gewöhnlichen Eisenbahnzügen wie ein nicht feuergefährlicher Stoff, und wenn wegen der über Sprengstoffbeförderung erlassenen gesetzlichen Bestimmungen er doch davon ausgeschlossen werden sollte, so kann man die einzelnen Ingredienzien anstandslos als Chemikalien befördern. Schon dadurch werden viel Kosten erspart. Seine Herstellungskosten belaufen sich pro Meterzentner auf 90 M., die ungefähre Hälfte des Preises der gewöhnlichen nitroglycerinhaltigen Stoffe.

Der Romit gefriert nicht; während die übrigen Sprengstoffe eine Temperatur von wenigstens 7° C. erfordern, kann der Romit bei jeder beliebigen Temperatur zur Anwendung kommen, für die Praxis von hoher Bedeutung.

Militärische Proben zu Vaxholm. Es ist bekannt, daß man schon lange versucht hat, mit nitroglycerin- oder ähnlichen Sprengstoffen geladene Projektile mittels Metallkanonen zu verschießen, stets aber oder doch fast stets unter Sprengung der Kanonen und unter Gefährdung der Bedienungsmannschaft und Herbeiführung erheblicher ökonomischer Verluste, so daß dadurch ein förm-

liches Verbot derartiger Schiefsversuche veranlafst worden ist. Dem Kapitän Öberg vom Sres-Artillerieregimente wurde indessen erlaubt, Versuche mit Romit auszuführen und zu denselben vorerst nur ein kassiertes, glatt gebohrtes Geschütz gestattet. Als die Versuche so unerwartet günstig ausfielen, wurde eine gezogene 10 cm-Vorderladungskanone hergegeben. Aufser Öberg und Ingenieur Algren wohnten mehrere andere, an der Sache interessierte Personen den Schiefsproben bei, die über den Trällsee hinweg gegen die Insel Tister auf eine Distance von 1000 m statthatten. Vier Schüsse mit mit Romit geladenen Kanonen wurden hierbei abgegeben, ohne dafs das Rohr den geringsten Schaden nahm. Jede Granate (Modell 1872) von 18 Pfd. Schwere und einer Pulverfassung von 640 g wurde mit 535 g Romit, der so fest als möglich eingetrieben wurde, geladen. Die Pulverladung (des Geschützes) war die gewöhnliche, 1,27 kg gewöhnliches Kanonenpulver. Um jeder möglichen Verunglückung bei etwaigem Springen des Rohres auszuweichen, verwendete man zur Abfeuerung Zündschnur. Beim ersten Schusse hörte man deutlich, wie die Granate beim Aufschlagen gegen die Bergwand auf der Insel Tister mit starkem Knalle krepierte, ebenso beim vierten Schusse. Beim zweiten und dritten Schusse hörte man dies nicht, da die Granate mit weniger zweckentsprechendem Schlagrohre versehen war, mit dem der Feldartillerie, Modell 1864, welches an die Granate befestigt, mit ungefähr halber Länge aufserhalb derselben sitzt und deshalb weniger geschützt ist, während das Schlagrohr neueren Modelles mit ganzer Länge in die Granate eingeschraubt ist und unbedingt zündet. Man fand später beide Granaten unkrepiert auf der Insel; die eine derselben wurde nun mit Sand, Stubien und Zündhütchen besetzt, in einen harten Erdwall eingegraben und entzündet; sie warf einen grofsen Kessel im Boden und ward vom Romit in eine Menge kleinerer Stücke zersplittert.

Hierauf wurden sechs Versuche mit 23 cm-Bomben gemacht. Jede einzelne derselben wurde 0,47 m tief eingegraben, um zu ermitteln, welche Ladung die stärkste Wirkung ausübe. Inzwischen krepierten die mit Romit geladenen Bomben nicht, was auch nicht zu erwarten, weil mit Schraubenverschlufs nicht versehene Bomben verwendet wurden, und der Romit somit nicht in fest umschlossenem Raume sich befand.

Die erlangten Resultate sind völlig zufriedenstellend, denn sie ergaben einen kräftig wirkenden Sprengstoff, der den starken Stöfsen widersteht, die stattfinden, während das mit Romit geladene Projektil mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 400 m das Rohr verläfst.

Die ökonomisch praktischen Proben wurden angestellt, um sowohl die gefahrlose Verwendbarkeit, als auch seine Sprengkraft klarzulegen. In ersterer Hinsicht wurde eine Patrone mit 50 g Romit mit Zündschnur versehen, welche angezündet, völlig aufbrannte, ohne den Inhalt der Patrone zu entzünden. In dieselbe Patrone wurde alsdann eine Zündschnur mit Zündhütchen eingesteckt — beide brannten ab, ohne auch nur die Patrone zu entzünden — sie brach nur in der Mitte auseinander. Ferner führte man auf der Tisterinsel einen Holzschuppen auf, in den man 10 Pfd. Romit niederlegte und mit Reifsig, Hobelspänen und anderen brennbaren Stoffen bedeckte. Alles zusammen übergofs man mit Photogen und zündete hierauf den Schuppen an, der völlig niederbrannte, ohne dafs man eine Explosion wahrnahm; der Romit verkohlte, gewifs ein guter Beweis dafür, wie wenig feuergefährlich er ist.

Um zu ermitteln, ob der Romit Nitroglycerin oder eine ähnliche Verbindung enthalte, wurde ein Quantum desselben in Wasser gelöst. Die Lösung vollzog sich vollständig, keine Spur von Sprengöl war zu finden.

Bezüglich der Sprengkraft wurden auf der Tisterinsel an verschiedenen Stellen sechs Bohrlöcher in Felsen geschlagen, zwei davon 2,40 m tief. Als Ladung wurden Patronen mit Zündschnur und Dynamitzündhütchen verwendet; ein Bohrloch wurde mit einer Patrone, die man vorher in Eis gelegt hatte, besetzt. Das Laden wurde in gewöhnlicher Weise ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dafs man die das Zündhütchen enthaltende Patrone in die Mitte des Bohrloches disponierte und darüber andere Patronen einlegte. Das Bohrloch wurde mit einem festen Pfropfen aus Ziegelmehl verschlossen. Man sah, wie beim Laden des Bohrloches der Sprengstoff mit „Bohrer" (? — Stampfer) und Fäustel gar nicht zart behandelt wurde, ein Beweis dafür, dafs der Romit auch bei Sprengungen ganz ungefährlich ist und auch von minder geübten Leuten angewendet werden kann. Die Sprengwirkung eines jeden Bohrloches war eine aufserordentliche, Felsblöcke bis zu 170 Kubikfufs wurden losgerissen, ganze Blöcke, während andere Sprengstoffe dieselben mehr zersplittern und in Grufs verwandeln. (Ztschr. d. oberbayr. Berg- u. Hüttenm. Vereins; B.- u. H.-Z. **44.** 320.)

Das natürliche Gas in den Vereinigten Staaten, von G. Hay. Dasselbe findet in der Industrie immer mehr ausgedehntere Verwendung. Der Verf. fand folgende Bestandteile: 0,00 Kohlensäure, 0,50 schwere Kohlenwasserstoffe, 1,00 Kohlenoxyd, 1,30 Sauerstoff, 2,00 Wasserstoff, 0,00 Stickstoff und 95,20 leichte Kohlenwasserstoffe. (Engin. **39.** 559; B.- und Hüttenm.-Ztg. **33.**)

Zur Erkennung eines mit Stärkezucker und Rohrzucker verfälschten Honigs, von H. Hager. Um Stärkezucker und Rohrzucker im Honig zu erkennen giebt es

Methoden, welche aber den Übelstand haben, Zeit und Arbeit in nicht geringem Maße zu beanspruchen. Der Wunsch, leicht ausführbare und sichere Methoden aufzufinden, verleitete den Vf. zu verschiedenen Experimenten, von denen folgende sichere Resultate gewährten, wenn nämlich von der Aufgabe abgesehen wurde, den Stärkezucker oder Rohrzucker quantitativ zu bestimmen. Diese letztere Aufgabe hat ja auch keinen Zweck, denn Bienenhonig darf nicht mit Stärkezucker verfälscht sein. Nur der Nachweis der Verfälschung, gleichviel ob diese im größeren oder geringeren Umfange vollzogen ist, hat hauptsächlichen Wert.

1. Zu dem Nachweise des Stärkezuckers im Honig gebraucht Vf. eine zehnprozentige Mercuronitratlösung und den käuflichen reinen absoluten Weingeist als Reagenzien. Die Mercuronitratlösung wird aus 1 g krystallisiertem Mercuronitrat und 9 ccm destilliertem Wasser und zwei bis drei Tropfen oder so viel Salpetersäure hergestellt, daß man die Lösung kaum trübe nennen kann. Nach mehrstündigem Stehen gießt man die wasserklare Flüssigkeit ab, um sie als Reagens zu verbrauchen.

Der Stärkezucker und der Honig wird für die Reaktion in klarer wässeriger Lösung angewendet, der Zucker in der vierfachen, der Stärkezuckersirup in der dreifachen, der Honig ebenfalls in der dreifachen Menge kaltem destillierten Wasser gelöst und filtriert. Die Filtration der Stärkezuckerlösung ist meist nicht notwendig, denn die Lösung (hier in der Wärme bewirkt) ist gewöhnlich klar. Der Honig wird mit kaltem destillierten Wasser unter wiederholtem Schütteln und mindestens einstündigem Beiseitestehen in Lösung übergeführt, das Filtrat anfangs einige Male zurück in das Filter gegossen, bis das Abtropfende total klar ist.

Man giebt in einen etwa 1 cm weiten Reagiercylinder ca. 4 ccm der klaren Honiglösung, dazu sechs Tropfen der Mercuronitratlösung und nach dem Agitieren 4 ccm absoluten Weingeist, schüttelt um, schließt den Cylinder und setzt beiseite (die Temperatur sei die mittlere des Tages, 16—22° C.).

Die Mischung mit der Honiglösung bildet eine nicht völlig trübe, weißlich, bläulich oder gelblich schillernde, durchscheinende Flüssigkeit, welche in dieser Verfassung zwei Tage (selbst bis zu drei Tagen) verharrt und keinen Bodensatz bildet. Am zweiten Tage findet sich vielleicht eine Abscheidung am Grunde der Flüssigkeit an, welche aber den Umfang eines Senfkornes nicht überschreitet und daher nicht in die Augen fällt.

Werden 4 ccm der Stärkezuckerlösung mit sechs Tropfen der Mercuronitratlösung mit 4 ccm absoluten Weingeist gemischt, so entsteht eine weißlich trübere Mischung, weniger durchscheinend, welche im Verlaufe von sechs bis zwölf Stunden einen weißen oder weißlichen, mindestens 0,3 cm, anfangs meist 0,6 cm hohen Bodensatz bildet, und die darüber stehende Flüssigkeit wird gewöhnlich klar.

Dieser Bodensatz ist das hauptsächlichste Unterscheidungsmerkmal.

Enthält der Honig Stärkezucker, so können bei Anwendung dieser Reaktion zwei verschiedene Fälle eintreten, je nach dem Gehalte an Stärkezucker. Bei einem reichlichen Gehalte (etwa zu 30—40 p. c.) tritt der Bodensatz im Verlaufe von fünf bis acht Stunden ein und die darüber stehende Flüssigkeit beginnt sich zu klären. Bei geringerem Stärkezuckergehalt bleibt der Bodensatz oft aus, die Flüssigkeit wird aber im Verlaufe so weißtrübe, daß sie nach zwölf Stunden nicht mehr durchscheinend, sondern völlig undurchsichtig ist und dieses Trübesein auch noch am folgenden zeigt. Die Lösung mit dem reinen Honig ist auch noch am zweiten Tage durchscheinend und ermangelt jeden Absatzes und Bodensatzes.

2. Eine andere, leichtere und bequemere Prüfung des Honigs ist diejenige mit wasserfreiem oder absolutem Weingeist. Giebt man in einen etwa 1 cm weiten Reagiercylinder 1—2 ccm der 25prozentigen filtrierten und klaren Honiglösung und läßt auf diese Schicht etwa einen halben Kubikzentimeter absoluten Weingeist so ausfließen, daß sich derselbe an der Cylinderwandung niedergleitend über der Honiglösung ansammelt, so bleibt der Weingeist klar oder die Kontaktschicht desselben zeigt höchstens einen kaum merklichen trüben Schimmer, welcher in der Ruhe schwindet, so daß die Kontaktschichten beider Flüssigkeiten klar sind.

Enthält der Honig Stärkezucker, so erfolgt beim Aufschichten des Weingeistes ein anderes Resultat, indem die Kontaktschicht milchig weißtrübe wird, und dieses Milchigweiß in der Ruhe viele Stunden hindurch wahrt. Enthält der Honig wenig Stärkezucker, so zeigt jenes Milchigweiß einen etwas bläulich-schillernden Ton.

Das Resultat aus der Alkoholkontaktprobe ist ein gleiches, wenn der Honig mit Maisstärkesirup verfälscht ist, wenigstens ergaben Gemische aus reinem Honig und 20—30—40 p. c. Maisstärkesirup dieselbe milchigweiße Trübung. Der zur Prüfung verwendete Maisstärkesirup enthielt nur 12,8 p. c. Dextrin.

Zur Prüfung des gereinigten sirupdicken Honigs (Mel depuratum) ist dieser für die Probe mit zwei Volum Wasser zu verdünnen.

Diese empirische Probe läßt sich noch kurzer ausführen, natürlich von dem, welcher einige Routine darin erlangt hat, denn es genügt, in einen Reagiercylinder 1 Tl. des rohen Honigs zu geben, mit 3 Tln. destilliertem Wasser bis zur Lösung zu schütteln und auf die gelbliche trübe Lösung den absoluten Weingeist aufzuschichten, weil bei Gegenwart des Stärkezuckers das Weiß

der trüben Kontaktschicht genügend in die Augen fällt. Nur bei einem Gehalte unter 10 p. c. würde dieser Vorgang nicht deutlich sichtbar werden und müßte eine filtrierte, völlig klare Honiglösung in Anwendung kommen. Nun dürfte aus leicht begreiflichen Gründen eine Fälschung mit weniger als 15 p. c. Stärkezucker nie vorkommen, denn sie wäre keine lohnende.

3. Zur Prüfung des Honigs auf Rohr- oder Rübenzuckergehalt kann eine ähnliche Kontaktprobe als eine leichte und bequeme in Anwendung kommen. Man giebt in einen 1 cm weiten Reagiercylinder 1,5—2,0 ccm der reinen konzentrierten Schwefelsäure und gießt von der 25prozentigen Honiglösung (filtrierte oder nichtfiltrierte) oder von dem mit einem zweifachen Volum Wasser verdünnten gereinigten Honig etwa 0,5 ccm so hinzu, daß die Honiglösung an der Innenwand des Cylinders sanft niedergleitend sich über dem Niveau der Schwefelsäure ansammelt, und stellt eine Stunde beiseite. Die Honiglösung färbt sich an der Kontaktschicht anfangs nicht, dann während einer Stunde gelb oder hellbräunlich, enthält sie aber Rohrzucker, so färbt sich die Kontaktschicht bräunlich, braun; endlich schwärzlich und bildet nach ein bis ein halb Stunde eine fast schwarze Schicht. Ein Stärkezuckergehalt irritiert diese Reaktion nicht und die stärkezuckerhaltige Honiglösung verhält sich hier wie die reine Honiglösung.

Nach ein bis ein halb Stunden zeigt die Honiglösung vielleicht eine sehr dunkle Kontaktschicht, doch eine sehr schwache Agitation, welche gerade ausreicht, die dunkle Kontaktschicht mit der Honiglösung zu mischen, welche aber die Schwefelsäureschicht nicht berührt, genügt, die Honiglösung als eine branngelbe durchscheinende Schicht zu erkennen, während eine Rohrzucker enthaltende Schicht der Honiglösung schwarzbraun und undurchsichtig erscheint. Man darf nur diese Prüfung mit reinem und mit rohrzuckerhaltigem Honig einmal ausgeführt haben, um den sicheren Blick zu gewinnen. Es empfiehlt sich auch, diese Schwefelsäurekontaktprobe immer doppelt anzustellen.

4. Eine entscheidende Prüfung ist nächst einer der vorstehenden die mikroskopische. Zur Ausführung derselben giebt man mittels einer Stricknadelspitze etwa soviel wie einen halben Tropfen der Honigmasse auf ein Objektglas in einen kleinen Tropfen Glycerin, mischt Honig und Glycerin mit der Stricknadelspitze und breitet die Masse gleichmäßig dünn aus, um unter dem Mikroskop die im Honig nie fehlenden Pollenkörperchen zu betrachten. Das Gesichtsfeld bei 100- oder 200facher Vergrößerung muß mindestens zehn oder fünf Pollenkörperchen einschließen. Sollten weniger vorhanden sein, die obigen Proben aber ergaben reinen Honig, so muß auch dieser Honig als gut und unverfälscht angesehen werden. Nur sehr selten traf Vf. guten Honig mit auffallend wenig Pollenkörperchen an.

Die Alkoholkontaktprobe, Schwefelsäurekontaktprobe und die mikroskopische Prüfung dürften wohl immer genügen, den reinen Honig zu erkennen.

Eine Verfälschung mit Rohrzucker ist in heutiger Zeit, in welcher der Preis dieses Zuckers so tief herabgesunken ist, sehr wahrscheinlich. Vordem mag sie wohl nie vorgekommen sein. Diese Wahrscheinlichkeit leitete den Vf. dazu, auch eine Verfälschung mit Rohrzucker zu beachten. Bei gereinigtem Honig ist die Fälschung mit Rohrzucker übrigens schon öfters vorgekommen. (Pharm. C.-H. **26**. 327—29.)

Cocaproduktion und -Handel, von E. R. SQUIBB. Als die Wirkungsweise des Cocains über jeden Zweifel erwiesen war und sich ein Mangel an guten Cocablättern in den Ver. Staaten einstellte, wandte sich auf mehrseitige Anregung die Ver. Staaten-Regierung an ihre diplomatischen Vertreter in Peru, Bolivia und Chili mit dem Ersuchen, zum Zwecke des Bezuges von guten Cocablättern für den hiesigen Markt möglichst genaue Information über die Varietäten, die Gewinnung und die geeignetste Zubereitung und Verpackung der Blätter für den unbeschädigten Transport derselben nach hier einzusenden. Der Direktor des Flotten-Medizinaldepartements, sowie der Schreiber dieses Berichtes wandten sich außerdem an sachverständige, zuverlässige und bewährte Korrespondenten in den Produktionsländern der Coca um Auskunft bezüglich derselben. Als Resultat dieser Erkundigungen hat sich bisher folgendes ergeben:

Den eingehendsten Bericht hat die Regierung von ihrem Gesandten GIBBS in La Paz, dem bedeutendsten Cocamarkte in Bolivien, erhalten; von allen Handelsplätzen bezieht die dortige Landesregierung die bei weitem größte Revenue für Cocablätter von La Paz. Das größte Handelshaus in diesem Artikel ist dort das von V. FARFAN & Co.; dasselbe besitzt selbst vier große Cocaplantagen, und die Information des Gesandten rührt wesentlich von dieser Firma her. Es scheinen dort zwei verschiedene Varietäten Coca in dem Handel zu sein, peruanische und bolivianische, von denen jedes Land sein Produkt für das bessere hält. Die peruanischen Blätter sind kleiner und schmäler, sowie dünner und spröder, so daß sie beim Trocknen und Verpacken weit mehr Bruch liefern. Wenn frisch und gut getrocknet, sind dieselben hellgrün, und durch Alter oder Schädigung während des Transportes werden dieselben unansehnlich, gelblichgrün, während die bolivianischen dadurch gelblichbraun oder braun werden. Die bolivianischen Blätter sind größer, ovaler und stärker und haben daher weniger Bruch; wenn gut, sind dieselben auf der Oberfläche von grüner Farbe und auf der Unterseite heller. Dieselben zeigen auf der Unterfläche an jedem Blatte die charakteristische Ellipse zu beiden Seiten der Mittelrippe deutlich,

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

was bei den peruanischen Blättern keineswegs durchweg der Fall ist. Im Geruch und Geschmack sind sich beide Arten gleich, und variieren diese Eigenschaften wesentlich nur nach der Qualität der Blätter; diese hängt weniger von der ursprünglichen Güte derselben, als von der Sorgfalt bei dem Einsammeln, Trocknen und der Verpackung ab. Auch verschwindet die bezeichnete charakteristische Verschiedenartigkeit mit dem Ursprunge der Blätter von näher aneinander grenzenden Distrikten, so daſs deren Herkunft alsdann nicht so sicher bestimmbar ist.

Beide Varietäten werden wiederum in wild wachsende und kultivierte Blätter geteilt: die ersteren sollen gröſser und dünner und geringwertiger als die letzteren sein; dies und der gröſsere oder geringere Alkaloidgehalt dürften ihren Grund indessen mehr in der besseren oder sorgloseren Austrocknung und Verpackung haben.

Die Kultivierung des Cocastrauches scheint in beiden Ländern dieselbe zu sein und am besten in terrassenförmig angelegten Plantagen, in „Yungas" genannten Thälern von 3—6000 Fuſs Höhe über dem Meere zu gedeihen. Der Samen wird im August in Beeten gesäet, und werden die jungen Pflanzen im Juni des nächsten Jahres, wenn sie eine Höhe von etwa 8—10 Zoll erreicht haben, jede etwa 3 Fuſs auseinander auf sonnigen Terrassen ausgepflanzt. Der Boden muſs ein reicher sein, Düngung wird nicht für gut gehalten und sollen die Pflanzen den Boden bald erschöpfen. Der Strauch erreicht eine Höhe von 2—6 Fuſs, indessen sollen die gröſseren Sträuche nicht die besten Blätter geben. Die Blätter werden dreimal im Jahre geerntet, im Januar, im Mai und im Oktober. Dürre beeinträchtigt den Gewinn, dieselbe besteht aber in jenen Andendistrikten im allgemeinen nicht. Das Pflücken der Blätter geschieht hauptsächlich durch die Frauen und Kinder der Indianer, das Trocknen und Verpacken durch die Männer; dies geschieht auf Stein- oder Schieferpflaster, welches geneigt gegen die Sonne liegt und erst mit Blättern bedeckt wird, wenn es von der Sonne heiſs geworden ist. Bei öfterem Umwenden und gutem Sonnenschein sind die Blätter dann in drei bis vier Stunden trocken; bei ungünstigem Wetter dauert dies länger, und bleiben die Blätter zuweilen über Nacht liegen und werden durch Tau geschädigt. Bei wolkigem oder regnerischem Wetter wird die Ernte unterbrochen, so daſs derartiger Nachteil nur bei eintretendem Wetterwechsel stattfindet.

Die getrockneten Blätter werden mittels primitiver Bretterpressen in Ballen (Cesta) von ca. 25 Pfund gepreſst und in grobe Leinwand eingenäht. Zwei solche Cestas werden dann mittels eines von der Rinde des Bananabaumes gemachten Gewebes in ein Bündel verbunden, welches unter dem Namen Tambor dann versandtfertig ist. Dieselben wiegen 50 Pfund, und deren Maſs beträgt 11 × 15 × 17 Zoll. Wenn diese Tambors zum Export zur Küste gesandt werden, so werden im weiteren drei derselben zu einem in Tarpaulin eingeschlossenen Ballen verpackt. Zwei solcher Ballen bilden die Last für ein Maultier, welche diese über die Pässe der Hochgebirge nach den oft mehrere hundert Meilen entfernten Hafenplätzen zu tragen haben.

Trockene Cocablätter werden besonders geschädigt durch Feuchtigkeit und Wärme; dieselben werden daher, oder sollten stets in trockenen und kühlen Räumen aufgespeichert und niemals während der Regenzeit oder bei feuchtem Wetter verpackt und transportiert werden. Jene ist an der Ostseite der bolivianischen Anden vom Januar bis zum April, und während dieser Monate können Cocablätter daher nur von der westlichen Seite der Andenabfälle bezogen und verschifft werden. Die zur Verschiffung gelangenden Blätter sind angeblich stets von unbeanstandeter Güte und werden in derselben Qualität ihren Bestimmungsort erreichen, wenn kühl und trocken verpackt. Der Unterlassung dieser, in den Verladungsscheinen meistens stipulierten Bedingungen, soll die häufig schlechte Beschaffenheit der Blätter bei ihrer Ablieferung hauptsächlich zuzuschreiben sein.

Die einzige sichere Verpackungsart dürfte wohl die beim Thee übliche sein, nämlich der verlötete Einschluſs der trocknen Blätter in mit Zinn- oder Eisenblech ausgelegten Holzkisten.

Neben den vielen kleineren Verschiffungsorten von Coca in Peru ist Salaverry, der Hafenplatz von Truxillo, der bedeutendste, und Arica in Bolivien (Mollendo ist zur Zeit durch den Krieg mit Peru geschlossen.)

Der Cocastrauch scheint im gesamten Andenplateau von Ecuador bis zur argentinischen Republik zu gedeihen. Peru soll jährlich eine Inlandsteuer, für mehr als 15 Millionen Pfund Blätter beziehen, und Bolivien für ungefähr halb soviel. Von den letzteren werden etwa 55 p. c. in Bolivien konsumiert, je 15 p. c. in Argentina und Chili, 10 p. c. in Peru und etwa 5 p. c. = 375 000 Pfd. jährlich gelangen zum Export nach den Ver. Staaten und Europa.

Da die Produktion von Peru etwa doppelt so groſs ist, als die von Bolivien, so dürfte der Export ebenfalls ein etwa zweimal so groſser sein, so daſs der nach den Ver. Staaten und Europa gelangende Betrag von Cocablättern ungefähr 1 125 000 Pfund beträgt.

Nach derzeitigen Handelsberichten haben ein deutscher Fabrikant und ein hiesiger nahezu den gesamten Exportbetrag an Cocablättern der diesjährigen Ernte für sich gesichert; wenn damit auch nur eine Million Pfund in deren Hände gehen und eine Viertelmillion kleineren Fabrikanten und dem Droguenhandel verbleibt, so muſs die Produktion von Cocainhydrochlorat eine

sehr reichliche werden, da eine Million Blätter mindestens 2500 Pfund dieses Alkaloidsalzes liefern. Dies würde einer vierfachen Überproduktion über die Höhe des jetzigen Bedarfes gleichkommen und voraussichtlich eine fernere Preisermäfsigung herbeiführen.

(Schluſs folgt.)

Inhalt: André, Ad., Prüfung des Perubalsams 761. — Balley, Zinnerzvorkommen in den Ver. Staaten 762. — Bauer, H., Siedepunktsanomalien der chlorierten Acetonitrile 745. — Beyer, C., m-Nitromandelsäure 751. — Bockhardt, Blutserumquecksilber 762. — Böttinger, C., Pyridintricarbonsäure 748. — Brown, H. F., und G. H. Morris, Nichtkrystallisierbare Produkte der Einwirk. von Diastase auf Stärke 753. — Burdon, K., Titrierapparat für Zuckerfabriken 759. — Chromgrün (Guignetgrün) 762. — Cook, E. H., Nachweis und Bestimm. des Jods 759. — Dixon, H. B., und H. F. Lowe, Zersetzung von Kohlensäure durch den elektr. Funken 741. — Engel, R., und J. Ville, Zwei neue Indikatoren 756; Bestimm. der Carbonate und Dicarbonate 758. — Errera, L., Reservestoffe der Pilze 753. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning, Darst. der Acetondicarbonsäure 745; Darst. von Chinolinderivaten 747; Darst. von Oxychinolinderivaten 747; Darst. von am Stickstoff alkylierten Pseudostyrilen 748. — Fresenius, R., Neue Reaktion auf Titansäure 760. — Fresenius, R., und E. Hintz, Bestimm. von Zinn in Zinnhärtlingen 760. — Gerlach, G. Th., Alkohol und Gemische von Alkohol und Wasser 742. — Gladstone, J. H., und A. Tribe, Einwirk. des Kupferzinkpaares auf organische Körper 748. — Hager, H., Cyanidiertes Ferrichlorid als Reagens 760; 761; Reagens auf Benzoesäure 761; Erkennung eines mit Stärkezucker und Rohrzucker verfälschten Honigs 764. — Hay, G., Natürliches Gas in den Ver. Staaten 761. — Höhnel, Fr. v., u. J. F. Wolfbauer, Pineytalg 762. — Hunt, B., Synthese des Tannins 753. — Ihl, A., Phenol und Diphenylamin als Reagens auf Kohlehydrate 761. — Janowsky, J. V., Reduktionsprodukte der Nitroazokörper und der Azonitrolsäuren 749. — Joly, A., Einwirk. der Borsäure auf Farbstoffe 741. — Kanonnikoff, J., Lichtbrechungsvermögen chem. Verbb. 737. — v. Klobukow, N., Apparat zum Arbeiten unter Luftabschluſs 738. — Kreusler, U., Thermoregulator 739. — Landwehr, H. A., Resorption der Fette 756. — Leubuscher, G., Resorption im Darmkanale 757. — Lunge, G., Existenz des Salpetrigsäureanhydrids im gasförmigen Zustande 740; Wechselwirkung zwischen Stickoxyd und Sauerstoff 740. — Meunier, J., Benzolhexabromid 748. — Moore, Th., Neue und rasche Methode der Analyse des Neusilbers 759. — Morse, H. N., Apparat zur Reinigung von Quecksilber durch Destillation im Vakuum 739. — Pouchet, A. G., Alkaloidähnliche Substanz aus der Koch'schen Nährgelatine 755. — Reinhardt, C., Verbesserter Kipp'scher Schwefelwasserstoffapparat 737. — Robin, M., Eisenpeptonat 755. — Schacherl, G., Synthese einer vierbas. Säure und einer Isomeren der Aconitsäure 752. — Schade, O., Tierisches und pflanzliches Pepsin 761. — Schmitt, B., Kolbe'sche Salicylsäuresynthese 750. — Schulze, E., und E. Bosshardt, Glutamin in Zuckerrüben 753. — Schulze, B., und E. Flechsig, Amidbildung bei der Keimung der Pflanzensamen im Dunkeln 755. — Sprengstoff Romit 763. — Squibb, E. R., Cocaproduktion und -Handel 766. — Tanret, Ch., Einw. von Oxydationsmitteln auf Chloralhydrat 745. — Thomson, A., Kolorimetrische Methode zur Bestimm. kleiner Mengen Eisen 759. — Thorpe, T. E., Sulfide des Titans 742. — Traub, M. C., Thymolphtaleïn 750. — Troost, L., Dampfdichte des Thorchlorides und Formel der Thorerde 741. — Turner, Th., Veränderung der Zusammensetzung des Gufseisens 741. — Veley, V. H., Schwefelverbindungen des Calciums 741. — Vieth, P., Milch der Kühe und Ziegen 756. — Ville, J., Bildung des krystallisierten Zinkhydrates 741. — Vogel, A., Chem. Wirkung des Lichtes 756. — Vrij, J. E. de, Chinetum 755. — Wolffhügel, G., Berliner Leitungswasser 755. — Ziegeler, G. A., Darst. der Phosphorsäure aus Phosphor 741.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erschien soeben:

Die Praxis des Nahrungsmittel-Chemikers. Anleitung zur Untersuchung von Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen, sowie für hygieinische Zwecke. Für Apotheker, Chemiker und Gesundheitsbeamte, von Dr. **Fritz Elsner.** Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8. 23 Bogen mit 111 Holzschn. M. 5. —, geb. in Leinwand M. 6. —

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 41. **Chemisches Central-Blatt.** 14. Oktober 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Nikolaus von Klobukow, *Über einen Luftpumpenregulator für Laboratoriumszwecke.* Das (nicht neue) Prinzip dieses mit einer Wasserluftpumpe zu verbindenden Apparates besteht darin, die Regulierung der Saugwirkung durch Einlassen von Luft oder einem anderen Gase in beliebiger, genau festzustellender Weise zu vermindern. Er besteht aus einer starkwandigen Manometerröhre, welche eine lichte Weite von 0,7—1,0 cm besitzt, u. dessen Schenkel *a b* (s. Fig. 1) etwa 60—65 cm lang ist; diese Röhre ist beiderseits offen und besitzt bei *a* eine Einschnürung von 0,6—1,0 mm, bei *f* und *g* sind Kugeln ausgeblasen, deren Funktion später besprochen wird. In den Apparat wird eine bestimmte Quantität Quecksilber eingebracht, welche so zu bemessen ist, daſs sie das ganze Volum der Röhre *a b* auszufüllen im stande ist; bei *h* wird ein Gummischlauch aufgesetzt, welcher den so montierten fertigen Apparat mit dem zu evakuierenden Raume verbindet, während das Ende *i* offen bleibt.

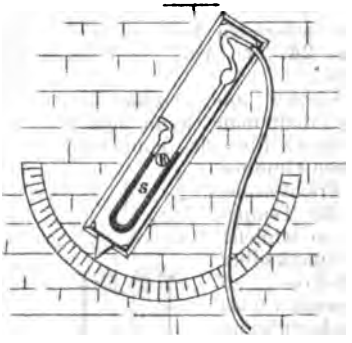


Fig. 2.

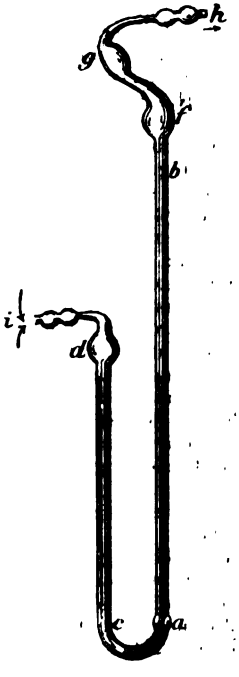


Fig. 1.

Der Vorgang bei der Regulierung mittels dieses Apparates bedarf keiner näheren Erläuterung, denn es ist ja dies gewissermaſsen nur eine eigentümlich gestaltete MARIOTTE'sche Flasche. Angenommen, der Apparat stünde senkrecht und es wäre durch den bei *i* stattfindenden Überdruck das Quecksilber aus dem Schenkel *c d* in den Schenkel *a b* übergeführt, so wird, bei einer gröſseren Luftverdünnung, offenbar eine bestimmte Quantität Luft (resp. eines anderen Gases, wozu man das Ende der Röhre *c d* mit dem Gasentwickler verbindet), durch die Quecksilbersäule *a b* hinaufsteigend, in den zu evakuierenden Raum gelangen, und somit die Gleichgewichtslage, d. h. die durch die Höhe der genannten Quecksilbersäule bemessene Luftverdünnung wieder eintreten.

Nun ist aber ferner klar, daſs man es in seiner Macht hat, die Höhe der wirksamen Quecksilbersäule dadurch beliebig zu ändern, daſs man den Apparat neigt, wodurch also

die Möglichkeit gegeben ist, jede beliebige Luftverdünnung im Rezipienten zu Stande kommen zu lassen, resp. dieselbe auf das Genaueste zu regulieren.

Was die praktische Anwendung des Apparates anlangt, so ergiebt sich, als nächste Folge des Aufsteigens der Luftblasen durch das Quecksilber, ein unvermeidliches Wallen desselben, sowie ein Schleudern einzelner Quecksilbertropfen im oberen Teile der Säule.

Die Einschnürung bei i, sowie die Kugeln f und g haben den Zweck, diesen Übelständen vorzubeugen, indem erstere Einrichtung dafür Sorge trägt, dafs nur kleine Luftblasen eintreten und die Kugeln die hinaufgeworfenen Quecksilbertropfen unschädlich machen, indem sie wieder in die Röhre zurückzukehren gezwungen sind. Behufs der bequemen Handhabung kann der Apparat entweder an ein Brett, welches mittels einer Schraube s an die Wand befestigt ist (s. vor. S. Fig. 2), oder an ein Stativ, drehbar um die Axe der zur Befestigung dienenden Klemme, angebracht werden (s. Fig. 3.) In beiden Fällen ist es zweckmäfsig, durch Vergleich mit einem in die Leitung eingeschalteten Barometer die einer gewissen Luftverdünnung entsprechende Neigung des Apparates ein- für allemal zu bestimmen und die Zahlen auf einem Kreisbogen aufzutragen, wie das in den Figuren 2 und 3 angedeutet ist. (Ztschr. anal. Chem. **24**. 399—402. August. [21. März.] München, Technische Hochschule.)

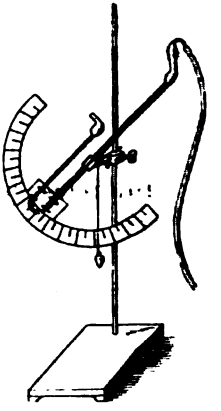


Fig. 3.

Nikolaus von Klobukow, *Verbesserter Mohr'scher Quetschhahn.* Die Form desselben ist aus der nebenstehenden Fig. 1 ersichtlich. Diese Einrichtung gestattet es, wie leicht zu erkennen, die in den Quetschhahn eingeklemmte Röhre bequem und rasch aus demselben zu befreien, ohne ein etwaiges Durchschieben des Schlauches in den Ring des Quetschhahnes oder das sonst übliche Hineinbringen eines festen Körpers zwischen die federnden Teile nötig zu machen. (Ztschr. anal. Chem. **24**. 399. Aug. [24. Febr.] München, Techn. Hochschule.)

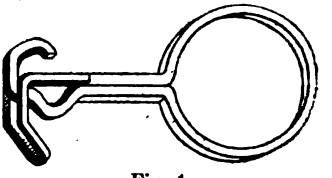


Fig. 1.

N. A. Randolff, *Einfacher und empfindlicher Thermostat.* Einen solchen erhält man, wenn man in ein Proberöhrchen (Fig. 2) Quecksilber M, dann Alkohol A gieſst und darauf einen Gummistopfen setzt, welcher das Trichterrohr C trägt. Übersteigt nun die Temperatur einen gewissen Punkt, so schliefst das im Rohre C stehende Quecksilber die untere Öffnung des Rohres f, so dafs das durch Rohr e zutretende Gas nur durch eine kleine seitliche Öffnung o des Rohres f entweicht, um die Flamme brennend zu erhalten, bis bei sinkender Temperatur die untere Mündung des Rohres wieder frei wird.

Für Wasserbäder u. dergl. wird in die Gasleitung $G\,E$ (Fig. 3) ein Luftthermometer A eingeschaltet, aus welchem bei steigender Temperatur Quecksilber in das Gabelrohr C tritt und die Gaszuführung zum Brenner I unterbricht, während durch Schlauch H die Zündflamme J brennend erhalten wird. (Journ. of the Franklin Institute; Pol. Journ. **256**. 452.)

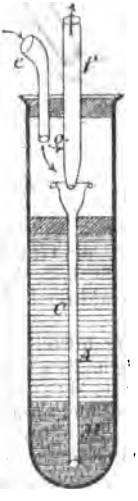


Fig. 2.

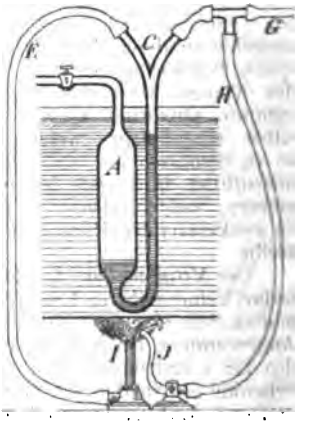


Fig. 3.

2. Allgemeine Chemie.

Tscheltzow, *Bildungswärme der Pikrate.* Aus der Theorie ergiebt sich, dafs die Kraft der explodierenden Substanzen um so gröfser ist, je weniger Wärme bei der Bildung

derselben entwickelt wird. Für die Salze der Pikrinsäure wird also der Nutzeffekt um so geringer sein, je mehr die Energie des Systemes bei der Verbindung der Säure mit dem Oxyd vermindert worden ist.

Von diesem Gesichtspunkte aus bietet eine thermochemische Untersuchung der Pikrate ein gewisses praktisches Interesse. Andererseits gestatten die thermischen Daten, die Pikrinsäure im Vergleiche mit anderen Säuren schärfer zu charakterisieren.

Schon vor längerer Zeit sind die Bildungswärmen des Kalium-, Natrium- und Ammoniumpikrates von BERTHELOT bestimmt worden. Später haben SARRAU und VIEILLE ihre Bildungswärme aus den Elementen durch Verbrennung in Sauerstoff studiert. Der Vf. hat sich mit Bestimmungen der übrigen Pikrate beschäftigt. In der folgenden Tabelle sind die Resultate seiner Versuche zusammengestellt und zur Vergleichung schliefslich die von BERTHELOT, SARRAU und VIEILLE für das Kalium-, Natrium- und Ammoniumpikrat erhaltenen Zahlen beigefügt.

Pikrat	Zahl der Krystallwässeräquivalent.	Lösungswärme d. wasserhaltigen Salzes bei 18—20°	Lösungswärme d. wasserfreien Salzes	Hydratationswärme d. wasserfreien Salzes	Neutralisationswärme	Bildungswärme im festen Zustande	Bildungswärme aus den Elementen
Ca	6	—7,455	+ 1,080	+ 8,535	+13,783	+ 8,533	+ 95,200
Sr	6	—7,214	+ 0,392	+ 7,606	+13,744	+13,022	+100,500
Ba	6	—7,373	— 2,370	+ 5,000	+13,786	+15,616	+ 38,000
Pb	2	—6,579?	— 3,530	„	+ 6,913	+ 4,847	+ 44,730
Mg	8	—7,953	+ 7,362	+15,315	+14,046	+ 0,969	+ 89,100
Zn	8	—7,947	+ 5,762	+13,709	+10,243	— 1,189	+ 53,780
Cu	8	—8,822	+ 1,636	+10,458	+ 7,775	+ 0,469	+ 32,639
H	0	„	— 7,1	„	„	„	+ 49,1
K	0	„	—10,5	„	+13,7	+30,5	+113,5
Na	0	„	— 6,4	„	+13,7	+24,3	+105,3
Am	0	„	— 8,7	„	+12,7	+22,9	+ 80,1

Aus dieser Tabelle ergiebt sich:

1. Die Lösungswärmen der wasserhaltigen Salze von gleicher Zusammensetzung sind nahezu konstant.

2. Die Lösungswärmen der wasserfreien Salze haben das gleiche Zeichen wie die der wasserfreien Chloride und Nitrate derselben Metalle. Die Barium- und Bleisalze absorbieren Wärme, die Calcium-, Strontium-, Magnesium-, Zink- und Kupfersalze entwickeln Wärme.

3. Die Neutralisationswärmen haben nahezu dieselben Werte, wie die für die Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure gefundenen. Sie stehen im Einklange mit dem von ANDREWS aufgestellten Gesetze und lassen sich, wie auch die Substitutionsmoduln, danach voraussehen. Dagegen sind die Bildungswärmen der Salze in festem Zustande durchaus verschieden.

4. In der That zeigen die Bildungswärmen der festen wasserfreien Pikrate, dafs die relative Ordnung der Affinität der Basen zur festen Pikrinsäure für diese eine ganz andere ist, als für die Ameisen- und Essigsäure; die Abweichung der Bildungswärmen der Kali- und Zinksalze beträgt z. B. für die Acetate 18,6 und für die Pikrate 31,2.

5. Die wasserfreien Pikrate des Magnesiums und Kupfers entstehen unter einem unbedeutenden Energieverluste aus ihren Komponenten, und das Zinkpikrat absorbiert sogar etwas Wärme; hieraus folgt, dafs diese letzteren unter dem Einflusse desselben Oxydationsmittels einen weit gröfseren Effekt geben, als die anderen. (C. r. 101, 381—88. [3.*] August.)

A. Winkelmann, *Über die Diffusion homologer Ester in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure.* Der Vf. hat die Verdampfungsgeschwindigkeit zahlreicher Ester bei verschiedenen Temperaturen untersucht, wenn die Verdampfung in einer Atmosphäre von Luft, Wasserstoff oder Kohlensäure stattfindet. In betreff der Methode und des Zahlenmateriales mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Die mitgeteilten Tabellen enthalten die Diffusionskoeffizienten der Ester für die drei Gase, aus denen z. B. hervorgeht, dafs die Verdampfungsgeschwindigkeit aller Ester in Wasserstoff gröfser (vier- bis fünfmal) als in Luft ist.

Die Diffusionskoeffizienten isomerer Verbindungen zeigen nur geringe Unterschiede,

sie nehmen mit wachsendem Molekulargewichte ab. Das Produkt aus Dampfdichte und Diffusionskoeffizient ist mit gewisser Annäherung konstant, es liegt für Luft zwischen den Grenzen 0,216 und 0,243, doch macht sich im ganzen eine kleine Zunahme mit wachsendem Molekulargewichte bemerkbar. Wäre das Produkt genau konstant, so würde man die Regel haben: Es diffundiert unter gleichen Umständen (gleicher Temperatur und gleichem Druckgefälle) in gleicher Zeit die gleiche Gewichtsmenge verschiedener Dämpfe.

Der Vf. zieht aus seinen Beobachtungen den wichtigen Schluſs, daſs die Atome in einem Molekül nicht kugel-, sondern plattenförmig geordnet sind. Mittels einer Formel von STEFAN berechnet er zunächst die molekularen Weglängen der Dämpfe.

Für die molekulare Weglänge von valeriansaurem Propyl z. B. ergiebt sich der Wert 1,10 oder 1,08 oder 1,06 Milliontelzentimeter, je nachdem die Diffusionskonstante dieses Esters in Luft, Wasserstoff oder Kohlensäure bei der Berechnung zu grunde gelegt wird. Die drei Werte sollten eigentlich gleich sein. Aus diesen und anderen Beobachtungen isomerer Verbindungen folgert WINKELMANN, daſs die molekulare Weglänge des Moleküls $C_8H_{16}O_2 = 105{,}0.10^{-8}$ cm sein müsse.

Der *Querschnitt* der Molekularsphären verschiedener Ester ist nun umgekehrt proportional der Weglänge l, das *Volum* bei *plattenförmiger* Anordnung ebenfalls umgekehrt proportional der Weglänge, dagegen bei *kugelförmiger* Anordnung proportional der dritten Potenz der Quadratwurzel aus den Weglängen. Es sind daher die Werte für $\frac{1}{l}$ und $\left(\frac{1}{l}\right)^{\frac{3}{2}}$ berechnet.

Die Tabelle lautet:

	$\frac{1}{l}.10^{-1}$	$\left(\frac{1}{l}\right)^{\frac{3}{2}}10^{-7}$		$\frac{1}{l}.10^{-4}$	$\left(\frac{1}{l}\right)^{\frac{3}{2}}10^{-7}$
$C_3H_6O_2$	45,3	30,5	$C_7H_{14}O_2$	84,0	77,0
$C_4H_8O_2$	55,3	41,5	$C_8H_{16}O_2$	95,2	92,9
$C_5H_{10}O_2$	65,6	52,1	$C_9H_{18}O_2$	105,5	108,3
$C_6H_{12}O_2$	75,2	65,2			

Die Reihe für $\frac{1}{l}$ ist fast genau eine arithmetrische mit der Differenz 10, so daſs man das Resultat erhält:

Durch jeden Zuwachs von CH_2 nimmt der Querschnitt der Molekularsphäre sehr nahe um eine konstante Gröſse zu.

Die Reihe für $\left(\frac{1}{l}\right)^{\frac{3}{2}}$ zeigt nicht diese regelmäſsige Zunahme für CH_2, sie kann also auch nicht die relativen Volume richtig darstellen. Man muſs also annehmen, daſs die Anordnung der Atome im Molekül eine ebene ist. (WIEDEM. Ann. **23**. 203.)

William A. Tilden, *Über den Einfluſs der Temperatur auf die Lösungswärme der Salze im Wasser.* (Chem. N. **52**. 111—12. 4. Sept. [18. Juni.] London, Roy. Soc.)

Recoura, *Über die Umwandlungswärme des Chromchlorürs in Chromchlorid.* Die Chromosalze ziehen so begierig Sauerstoff an und verwandeln sich mit einer solchen Schnelligkeit in Chromisalze, daſs ihre Verwendung in der Luft unmöglich ist. Der Vf. hat diese Umwandlungen thermisch untersucht. Folgendes ist das Prinzip der Untersuchung:

Anfangszustand Cr_2Cl_2 gelöst + Cl Gas + O Gas + H Gas + 3 NaO verdünnt
Endzustand Cr_2O_3 gefällt + 3 NaCl verdünnt + HO flüssig.

Erster Cyklus.

Cr_2Cl_2 gelöst + O Gas = Cr_2Cl_2O . . . . . $+q$
H Gas + Cl Gas = HCl verdünnt . . . . . $+q'$
Cr_2Cl_2O verdünnt + HCl verdünnt . . . . . $+q''$
Cr_2Cl_2O verdünnt + HCl verdünnt + 3 NaO verdünnt = Cr_2O_3 gefällt + 3 NaCl verdünnt $+q'''$

Zweiter Cyklus.

Cr_2Cl_2 verdünnt + Cl Gas = Cr_2Cl_3 verdünnt . . . . . $+x$
Cr_2Cl_2 verdünnt + 3 NaO verdünnt = Cr_2O_3 gefällt + 3 NaCl verdünnt . $+q_1$
H Gas + O Gas = HO flüssig . . . . . $+q_2$

$$x = q + q' + q'' + q''' - q_1 - q_2,$$

wenn man annimmt, dafs das Chromsesquioxyd in den beiden Endzuständen identisch ist.

Oxydation des Chromchlorürs. Hierzu bediente sich der Vf. des freien Sauerstoffes; die Chlorürlösung (2 Äq. = 10 l) war in dem geschlossenen kalorimetrischen Gefäfse enthalten, und der Sauerstoff wurde durch eine in die Lösung tauchende Röhre zugeleitet. Das Gewicht des fixierten Sauerstoffes wurde durch die Gewichtsvermehrung des Gefäfses bestimmt. Durch besondere Untersuchungen ist dargethan worden:

1. Dafs der nach der Sättigung fixierte Sauerstoff 1 Äq. auf 2 Äq. Chlorür beträgt; 2. dafs die entwickelte Wärmemenge proportional dem fixierten Sauerstoffe ist. Unter diesen Bedingungen wurde als Mittel aus zahlreichen Versuchen gefunden:

$$Cr_2Cl_2 \text{ gelöst} + O = Cr_2Cl_2O \text{ gelöst} \quad . \quad . \quad . \quad +50{,}4 \text{ cal.}$$

Auf dieselbe Weise wurde die Oxydationswärme eines Gemenges von Chromchlorür und Salzsäure bestimmt; es ergab sich 50,2 cal, d. h. die gleiche Wärmemenge. Man kann demnach annehmen, dafs das Chromchlorür in verdünnter Lösung ein Oxychlorid, Cr_2Cl_2O, bildet, und dafs dieses in Berührung mit überschüssiger Salzsäure keine wahrnehmbare Wärme entwickelt, wahrscheinlich wegen der Dissociation des gelösten Sesquichlorides.

Einwirkung von Salzsäure auf Chromoxychlorid. Der Vf. fand, dafs:

$$HCl \text{ (1 Äq. = 2 l)} + Cr_2Cl_2O \text{ (1 Äq. = 10 l)} \quad . \quad . \quad +0{,}6 \text{ cal}$$

entwickelt, was mit den vorigen Resultaten übereinstimmt.

Einwirkung von Natron auf die vorhergehende Lösung. Um diese Lösung zu neutralisieren und das Chrom vollständig auszufällen, braucht man 3 Äq. Natron. Die Neutralisation geschah successive, und dabei wurde gefunden:

Erstes Äquivalent	. . .	13,3 cal
Zweites „	. . .	6,4 „
Drittes „	. . .	6,2 „
	Summa	25,9 cal.

Addiert man zu den 13,3 cal, welche durch das erste Äquivalent entwickelt werden, die 0,6 cal, welche durch Einwirkung von 1 Äq. HCl auf Cr_2Cl_2O frei werden, so erhält man 13,9 cal, d. h. nahezu dieselbe Wärmemenge, welche bei der Neutralisation der Salzsäure durch Natron frei wird. Das erste Natronäquivalent verbindet sich also einfach mit der zugesetzten Salzsäure; übrigens entsteht kein bleibender Niederschlag.

Die Fällung durch Natron mufs unmittelbar nach der Oxydation geschehen, denn nach mehreren Stunden ist die Flüssigkeit schon bedeutend verändert, und die durch das erste Äquivalent Natron entwickelte Wärmemenge nimmt mit der Zeit ab, während die durch die beiden anderen entwickelte sich nicht zu verändern scheint.

Dieselben Resultate beobachtet man bei der Einwirkung von Natron auf die Lösung des Chromsesquichlorides. Letzteres wurde nach der Methode von GODEFROY (S. 165) in krystallisiertem Zustande dargestellt und besafs die Formel $Cr_2Cl_2.12HO$. Ein Äquivalent davon wurde in 12 l Wasser gelöst und das Natron successive in Äquivalenten zugesetzt. Hierbei fand man:

Erstes Äquivalent	. . .	15,4 cal
Zweites „	. . .	7,2 „
Drittes „	. . .	6,9 „
	Summa	29,5 cal.

Auch hier mufs man das Natron unmittelbar nach der Lösung des Salzes in Wasser zusetzen, denn die Lösung ändert sich mit der Zeit, wobei ihre Farbe aus Grün in Rot übergeht. Folgende vorläufige Bestimmungen zeigen, in welcher Weise die Wärmemengen mit der Zeit abnehmen.

Unmittelbar nach der Lösung .	15,4 cal
24 Stunden nach der Lösung .	10,3 „
48 „ „ .	8,6 „
Sechs Tage „ .	6,8 cal.

Die beiden anderen Natronäquivalente entwickeln immer 7 cal. Der Vf. wird diese Untersuchungen fortsetzen.

Schlufsfolgerungen. Nimmt man die Identität des Molekularzustandes des Chromoxydes an, so ergiebt sich:

Cr_2Cl_3 gelöst + O = Cr_2Cl_3O gelöst	+50,4 cal
H + Cl Gas = HCl gelöst	+39,3 „
Cr_2Cl_3O gelöst + HCl gelöst	+ 0,6 „
Cr_2Cl_3O gelöst + HCl gelöst + 3 NaO gelöst = Cr_2O_3 gefällt + 3 NaCl	+25,9 „
Summa	+116,2 cal.

Cr_2Cl_3 gelöst + Cl = Cr_2Cl_3 gelöst	+ x
Cr_2Cl_3 gelöst + 3 NaO gelöst = Cr_2O_3 gefällt + 3 NaCl gelöst	+29,5 cal
H + O Gas = HO flüssig	+34,5 „
Summa	x +64,0 cal.

$$x + 64 = 116{,}2.$$

Hiernach ist x = 52,2 cal.

Wenn also 1 Äq. Chlor sich mit 2 Äq. Chromchlorür verbindet, so wird eine beträchtliche Wärmemenge frei, welche größer ist, als die durch Verbindung des Chlors mit den meisten übrigen Elementen entwickelte. Es wurde ferner gezeigt, daſs 1 Äq. Sauerstoff bei seiner Verbindung mit Cr_2Cl_3 50,4 cal entwickelt. Auch diese Wärmemenge übersteigt die Bildungswärme vieler anderer Oxyde. Hieraus läſst sich die auſserordentliche Veränderlichkeit des Chromchlorürs an der Luft erklären. (C. r. **101.** 435—37. [10.*] Aug.)

3. Anorganische Chemie.

Carl Auer v. Welsbach, *Die Zerlegung des Didyms in seine Elemente.* I. Teil. Ein neues Trennungsverfahren der fraktionierten Krystallisation der Lanthan- und Didymammoniumdoppelnitrate in stark salpetersaurer Lösung, wobei sich diese Körper sehr different verhalten, machte es dem Vf. möglich, nicht nur das Lanthan dem Didym nach wenigen Operationen vollständig zu entziehen und ersteres zum groſsen Teile rein zu erhalten, sondern auch das Didym selbst in seine spezifischen Bestandteile zu zerlegen. Die Absorptionsspektren der Verbindungen der dabei gewonnenen Elemente sind Teile des für das Didym bisher als charakteristisch geltenden Absorptionsspektrums. Werden diese Elemente in gewissem Prozentsatze vereinigt, so tritt sowohl die Farbe der Lösung, wie das ursprüngliche Spektrum des Didyms unverändert wieder auf. Das Didymspektrum ist sonach in gewissem Sinne die Summe der Absorptionsspektren der neuen Elemente. Das das Didym auszeichnende Emissionsspektrum gehört einem einzigen Körper an, dessen sämtliche intensive Absorptionsstreifen mit den Bändern der glühenden Erde koinzidieren. Die Funkenspektren der neuen Elemente sind glänzend, und diese in ähnlicher Weise gewissermaſsen Teile des Didymfunkenspektrums.

Die Verbindungen der beiden neuen, bisher rein dargestellten Elemente sind von verschiedener Färbung. Die des ersten, dem Lanthan am nächsten stehenden Elementes sind rein und intensiv lauchgrün, die des letzten, dem Lanthan am fernsten stehenden prachtvoll rein rosa oder amethystfarben. Das letztere Element bildet die Hauptmenge der „Zerlegungselemente" des Didyms. Die bei diesen Arbeiten angewendeten Methoden zur Erzeugung, Fixierung der Spektren u. s. f. finden sich in den vom Vf. der Akademie der Wissenschaften in kürze zu übergebenden Arbeiten: „Beiträge zur Spektralanalyse".

Das oben erwähnte Trennungsverfahren gründet sich auf die geringere Löslichkeit des Lanthansalzes und auf die groſse, gradatim bedeutende ansteigende Löslichkeit der Ammoniumdoppelnitrate der Didymelemente in salpetersaurer Lösung. Während ersteres in Salpetersäure fast unlöslich und luftbeständig ist, ist das davon differenteste Salz, wenn es schon durch Eindampfen bis zur Sirupskonsistenz zum Erstarren gebracht worden ist, auſserordentlich reichlich löslich, und namentlich bei Gegenwart von ein wenig Salpetersäure überaus hygroskopisch. Das Ammonium kann in diesen Verbindungen ersetzt werden durch Na, K, Li, Mg. Die Natriumverbindung eignet sich vorzüglich zur letzten Reinigung der gewonnenen, leicht löslichen, als Ammondoppelsalze nur mehr schwer krystallisierbaren Produkte. Die Verbindungen der anderen Elemente eignen sich zur Trennung der Didymelemente nicht.

Nach der dem Vf. gelungenen Zerlegung des Didyms in mehrere Elemente schlägt derselbe vor, die Bezeichnung Didym ganz zu streichen und für das eine Element, entsprechend der Grünfärbung seiner Salze und seiner Abstammung, die Benennung *Praseodym* mit dem Zeichen Pr, und für das zweite, als das „neue Didym", die Benennung *Neodym* mit dem Zeichen Nd. Aus den Atomgewichtsbestimmungen, die in allen Einzelheiten nach Bunsen ausgeführt wurden, ergaben sich als vorläufige Werte für Praseodym = 143,6, für Neodym = 140,8, wobei dem entsprechenden Oxyde die allgemeine Formel M_2O_3 zukommt.

Die merkwürdigen Beziehungen der Absorptionsspektren der Präparate der Neodymreihe lassen sich nur mit Hilfe grofser Spektralapparate mit starker Dispersion verfolgen, und machen die Anwesenheit mehrerer Elemente aufser dem Praseodym und Neodym im Didym sehr wahrscheinlich. Auch das eigentümliche Verhalten des Lanthans deutet darauf hin, dafs dieser Körper aus der Reihe der Elemente früher oder später scheiden wird. (Monatsh. für Chem. **6**. 477—91. [18. Juni.] 11. Juli. Universitätslaboratorium des Prof. A. LIEBEN.)

Carl Hassack, *Über das Verhalten von basischem Kupfercarbonat gegen nascierenden Wasserstoff.* ALEX. BAUER (Pol. J. **254**. 354) hat bezüglich der Bildung des schwarzen Überzuges auf Bronzedenkmälern die Ansicht ausgesprochen, dafs bei der Entstehung desselben vielleicht Reduktionsvorgänge mitwirkend sind, eine Anschauung, zu deren Begründung namentlich darauf hingewiesen wurde, dafs man stets organische Stoffe in dem Überzuge gefunden hat, und hat sich veranlafst gesehen, diese Ansicht einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

Die normale grüne Patina der Bronzegegenstände besteht vorwiegend aus basischem Kupfercarbonat. Zum Studium der Einwirkung reduzierender Substanzen (Wasserstoff im Entstehungszustande) wurden teils Platten aus Malachit, teils ein künstlich dargestelltes Gemenge von gefälltem Kupferhydroxyl und Kupfercarbonat benutzt. Diese Substanzen wurden in destilliertes Wasser gebracht, in welches man von Zeit zu Zeit Natriumamalgam eintrug. Die dadurch entstandenen Produkte wurden analysiert. Es hat sich ergeben, dafs sowohl bei Anwendung von Malachitplatten, als auch von gefälltem basischen Carbonat eine Reduktion unter Bildung einer braunen Substanz eintritt. Die Produkte zeigten eine eigentümliche Mischfarbe, nämlich ein Olivenbraun mit deutlich rötlichgelbem Stich, und nach den Analysen darf man schliefsen, dafs ein gröfserer Teil des Kupfers darin als Cuproverbindung anzunehmen ist. Hierdurch erhält die oben ausgesprochene Ansicht über die Ursachen des Schwarzwerdens der Patina ihre Bestätigung. Es ist somit anzunehmen, dafs der durch Einwirkung von Kohlensäure und Wasser entstehende grüne Überzug zuerst durch aus der Luft sich ablagernde Teilchen unorganischer und organischer Natur eine Verunreinigung erfährt, und dafs später infolge der Fäulnis der organischen Substanzen ebensolche Reduktions- und Zerlegungserscheinungen stattfinden, wie dies bei der Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf das basische Carbonat beobachtet wurde. (Pol. J. **257**. 248—53. 12. Aug. Wien.)

G. Guillemin, *Über Kobaltkupferlegierungen.* Diese besitzen eine rote Farbe und einen feinen seidigen Bruch, welcher an den des reinen Kupfers erinnert. Sie sind hämmerbar und sehr zähe, lassen sich schmieden und in der Hitze plattieren, aber nicht härten. Man erhält sie, wenn man Kupfer und metallisches Kobalt im Tiegel unter einer Decke von Borsäure und Holzkohle schmilzt. Die von dem Vf. untersuchten Proben stammen von der Norddeutschen Affinerie in Hamburg und von H. HUSSEY VIVAN in Swansea. Letztere bestand aus 48,28 Kobalt, 1,0 Nickel, 50,26 Kupfer und 0,46 Eisen. (C. r. **101**. 433—34. [10.*] August.)

4. Organische Chemie.

P. Cazeneuve und **J. Morel**, *Über die krystallographischen Eigenschaften der substituierten Camphderivate.* Der Vf. hat folgende Verbindungen krystallographisch untersucht:

α-Monochlorcampher, $C_{10}H_{15}ClO$; Monobromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$;
Monocyancampher, $C_{10}H_{15}CyO$; Monojodcampher, $C_{10}H_{15}JO$;
Dichlorcampher, $C_{10}H_{17}Cl_2O$; Chlorobromcampher, $C_{10}H_{14}ClBrO$;
Chlornitrocampher, $C_{10}H_{14}Cl(NO_2)O$; Dibromcampher, $C_{10}H_{14}Br_2O$;
Bromnitrocampher, $C_{10}H_{14}Br(NO_2)O$; Zinknitrocampher, $[C_{10}H_{14}(NO_2)O]Zn$.

Er kommt zu folgenden Resultaten:

1. Die Substitution eines einatomigen Elementes für Wasserstoff im Campher modifiziert die Krystallform desselben vollständig; es existiert demnach keine krystallinische Äquivalenz zwischen dem Wasserstoffe und den einatomigen substituierenden Elementen.

2. Chlor, Brom, Cyan, Jod und das Radikal NO_2 scheinen krystallinische Äquivalenz zu besitzen, d. h. sie sind fähig, sich gegenseitig in einer Verbindung zu vertreten, ohne die Krystallform der letzteren vollständig zu ändern, indessen ist diese Äquivalenz nicht absolut, es entstehen mitunter individuelle Änderungen, welche mit der Zahl der Substitutionen zuzunehmen scheinen.

3. Das Zink und die anderen Metalle sind fähig, bei Gegenwart des Radikals NO_2 den Wasserstoff in einem Molekül Campher zu substituieren, und eine Reihe von Sub-

stitutionsprodukten zu geben, welche verschieden von den vorhergehenden sind. (C. r. **101**. 438—40. [10.*] August.)

H. Beckurts, *Über den flüchtigen und scharfen Bestandteil verschiedener Ranunculaceen.* Nach einer historischen Einleitung teilt der Vf. die im pharmazeutischen Laboratorium der technischen Hochschule in Braunschweig gesammelten Resultate mit.

Untersuchung von Anemone nemorosa L., Anemone pratensis L. und Anemone pulsatilla L. Die in der Umgegend von Braunschweig gesammelten Kräuter wurden in frischem Zustande gut zerkleinert, mit Wasser aufgeweicht zu Portionen von 5 Pfd. in einem Strom gespannter Wasserdämpfe destilliert, solange das Destillat noch einen scharf brennenden Geschmack zeigte. Dieser war, als das Destillat 4—5 Liter betrug, in den später übergehenden Anteilen verschwunden. Aus den drei Pflanzen wurden farblose, klare, scharf und brennend schmeckende, sowie eigentümlich reizend riechende Destillate von neutraler Reaktion erhalten. Zur Isolierung des scharfen Prinzipes aus denselben wurden die Destillate mit Petroleumäther, Äther und Chloroform geschüttelt. Chloroform wurde als das geeignetste Lösungsmittel erkannt. Je 4 Liter des Destillates schüttelte Vf. wiederholt mit kleineren Mengen, im ganzen mit je 500 g desselben, trennte dieses von der wässerigen Flüssigkeit mittels Scheidetrichter, filtrierte und konzentrierte die klare Chloroformlösung durch Destillation aus dem Wasserbade. Der von der gröfseren Menge Chloroform befreite stark gelb gefärbte Destillationsrückstand wurde in eine Krystallisationsschale gespült, auf dem Wasserbade bis zum Eintreten eines die Augen zu Thränen reizenden Geruches weiter eingedunstet und dann in einer mit der Luftpumpe verbundenen Glocke über Schwefelsäure gestellt. Die Lösung zeigt meist grofse Neigung zur Krystallisation. Die sich innerhalb kurzer Zeit abscheidenden Krystalle bestanden aus zwei Körpern, die Vf. als Anemonin und Anemorumcampher bezeichnet. Aus Anemonin bestehen die in Chloroform etwas schwerer löslichen, daher sich zuerst ausscheidenden rhombischen Krystalle, welche nach dem Abfiltern und Abspülen mit Chloroform nahezu geruchlos waren und bei 150—151° schmolzen. Dasselbe wird Gegenstand späterer Eröterung sein. Zunächst wendet sich Vf. zu dem

Anemonencampher. Die Mutterlauge von dem Anemonin erstarrte zu einer aus sehr harten glänzenden rhombischen Prismen bestehenden Krystallmasse. Die Krystalle schmelzen nicht, sintern, wie es scheint, unter Entwicklung von Wasser bei 150° etwas zusammen, färben sich dabei gelb und verkohlen über 300°. Sie besitzen einen scharfen, die Augen zu Thränen reizenden und die Schleimhäute der Nase und Respirationsorgane in hohem Grade angreifenden Geruch; auf die Haut gebracht, rufen sie bald Rötung hervor und ein Gefühl, welches demjenigen gleicht, das man nach Verbrennungen empfindet. Bei längerer Einwirkung erzeugen sie Blasen, die Brandblasen gleichen und nur langsam heilen. Die Lösung in Chloroform ist neutral. Bei den Versuchen, denselben zur Analyse durch Abpressen und Umkrystallisieren zu reinigen, zerfiel derselbe in die schon erwähnte in Chloroform lösliche und die in Chloroform vollkommen unlösliche und amorphe Anemonsäure. Die Zersetzung erfolgt spontan, ob dieselbe durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft oder durch Abspaltung von Wasser erfolgt, kann Vf. zur Zeit noch nicht entscheiden. Dieselbe Zersetzung erfährt der Anemonencampher in wässeriger Lösung, denn das über den Kräutern abdestillierte, völlig neutral reagierende Wasser trübt sich nach längerer Zeit unter Abscheidung der beiden Komponenten und reagiert dann deutlich sauer. Desgleichen nimmt auch die Lösung in Chloroform in schon erheblich kürzerer Zeit sauere Reaktion an unter Abscheidung amorpher Flocken von Anemonsäure.

Beim Trocknen verlieren die Anemonen ihre Schärfe betsimmt auch infolge der Zersetzung des Anemonencamphers. Damit steht die Angabe von Schoonbroodt im Einklange, der gelegentlich seiner Arbeit über den Einfluſs des Trocknens auf die wirksamen Bestandteile der Vegetabilien schon anerkannte, daſs in dem aus getrocknetem Kraute von Pulsatilla pratensis L. dargestellten Präparate (Tinktur, Spiritus, Extrakt) sich die scharfen Bestandteile, welche in den aus frischem Kraute dargestellten Präparaten enthalten sind, nicht mehr vorfinden. Auch beobachtete Vf., daſs die Menge des Anemonencamphers im Destillate alsdann geringer war, weil von dem Einsammeln der Pflanzen bis zur Verarbeitung 6—8 Tage verstrichen waren, so daſs die Annahme, die Zersetzung des Anemonencamphers gehe in der Pflanze nach dem Absterben rasch vor sich, wohl berechtigt ist. Mit dieser leichten Zersetzbarkeit des Anemonencamphers steht eine Beobachtung von A. Basiner (die Vergiftung mit Ranunkelöl, Anemonen und Cardol in Beziehung zu der Cantharidenvergiftung, Dorpat 1881) im Einklang, nach welcher bei Prüfung des wirksamen Bestandteils der Anemone 0,02—0,03 g desselben in warmem Mandelöl auf der Brust mittels Charpie befestigt, teils Blasenbildung, teils keinen Effekt hervorbrachten, ohne einen Grund für diese inkonstante Wirkung angeben zu können. Diese ist vielleicht darin zu suchen, daſs die Versuche teils mit Anemonencampher, teils mit Anemonin ausgeführt wurden.

Nicht immer erhielt Vf. aus der durch Ausschütteln der wässerigen Destillate erhaltenen Chloroformlösung direkt Krystalle von Anemonin und Anemonencampher, sondern häufig hinterliefs das Chloroform ein gelbes Öl mit dem geschilderten scharfen Geruche und den blasenziehenden Eigenschaften, welches erst sehr allmählich zu einer weifsen sehr harten hornartigen, geruchlosen Masse erstarrte, welche durch Behandeln mit Weingeist in Anemonin und Anemonsäure zerlegt werden konnte.

Anemonin. — Nach Löwig und Weidmann soll das Anemonin in weifsen Blättern, nach Fehling in Nadeln krystallisieren. Vf. erhielt das Anemonin in weifsen stark glänzenden meist tafelförmigen rhombischen Krystallen. Dieselben sind bisher nicht eingehend untersucht, jedoch liefsen sich leicht die folgenden Formen erkennen, wenn man die am meisten ausgebildete Fläche der gröfseren Krystalle als basisches Pinakoid betrachtet. 1. dieses; 2. an Stelle desselben bei anderen Krystallen ein sehr flaches Makrodoma; 3. eine Pyramide; 4. ein zweites Makrodoma, welches die vertikale Axe in gröfserer Entfernung schneidet, als das schon erwähnte unter 2. An manchen Krystallen wurden auch 5. ein vertikales Prisma; 6. das Makropinakoid beobachtet. Durch stärkeres Hervortreten des steileren Makrodomas und des Makropinakoides erschienen einzelne, namentlich die kleineren Krystalle säulenförmig.

Das Anemonin ist geruch- und geschmacklos; in geschmolzenem Zustande schmeckt es brennend und hinterläfst auf der Zunge das Gefühl der Taubheit. Schmelztemperatur = 152° C. entgegen den Angaben von Fehling, nach welchen es nicht schmelzen soll. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser und Weingeist, leichter in den heifsen Flüssigkeiten, desgleichen in Chloroform, nicht aber in Äther. Mit den Wasserdämpfen ist es entgegen den Angaben von Erdmann flüchtig, die wässerige Lösung schmeckt scharf und reduziert Gold, Platinchlorid, Silbernitrat und Fehling'sche Lösung.

Die Analyse ergab die empirische Formel $C_5H_4O_2$; die Resultate weichen erheblich von denjenigen ab, welche Löwig und Weidmann ermittelten und stimmen ziemlich gut mit den von Fehling gefundenen Zahlen.

Unter gewöhnlichem Druck wird das Anemonin weder durch Phosphortrichlorid, noch durch Essigsäurechlorid und Benzoylchlorid angegriffen; leicht dagegen durch Basen und Salzsäure verändert.

Kocht man Anemonin mit 20prozentiger Salzsäure, so löst es sich zu einer schwach roten, nach längerer Einwirkung dunkelroten stark fluoreszierenden Flüssigkeit, welche beim Eindunsten eine spröde braunrote, völlig amorphe Masse zurückläfst, welche sehr hygroskopisch ist und sich in Wasser mit roter Farbe zu einer stark sauren Flüssigkeit auflöst und mit Alkalien, Ammoniak, Baryt, Blei völlig amorphe Salze giebt. Diese letzteren bilden sich auch beim Auflösen des reinen Anemonins in wässerigen Alkalien, Ammoniak, Barytwasser oder beim Fällen einer wässerigen Anemoninlösung mit Bleiacetatlösung. Anemonin färbt sich beim Übergiefsen mit konz. Kali- oder Natronlauge resp. Barytwasser intensiv gelb und löst sich bei schwachem Erwärmen in den genannten Agenzien, indem es die alkalische Reaktion derselben aufhebt, unter Gelbfärbung auf. Diese Lösungen entfärben sich auf Zusatz von Mineralsäuren und hinterlassen beim Verdunsten die pp. Salze als gelbe, braunrote, amorphe Massen. Diese Salze sind schwer rein zu erhalten; soweit ihre Zusammensetzung ermittelt ist, spricht dieselbe dafür, dafs diese *Säure* aus dem Anemonin durch Aufnahme der Elemente eines Moleküls Wasser mit der Formel $C_5H_4O_2$ entstanden ist, so dafs dem Anemonin wohl auch die Molekularformel $C_{15}H_{12}O_6$ und der Säure die Formel $C_{15}H_{14}O_7$ zugeschrieben werden mufs. Bevor man jedoch die Zusammensetzung dieser Säure, deren Molekularformel festzustellen noch durch die Bildung basischer Salze erschwert wird, genau kennt, läfst sich auch nicht zur Beantwortung der Frage schreiten, ob das Anemonin eine laktonartige Verbindung von Säureanhydrid ist, oder auch zugleich Aldehydnatur besitzt. Auf die Widersprüche, die zwischen Löwig und Weidmann einerseits und Fehling andererseits bezüglich der Zusammensetzung dieser Säure bestehen, lohnt sich heute um so weniger einzugehen, als beide unreine Substanzen zur Verarbeitung heranziehen mufsten.

Vorläufig wird die Annahme der Formel $C_{15}H_{14}O_7$ für diese Säure noch dadurch erschwert, weil auch das zweite Spaltungsprodukt des Anemoncamphers, die Anemonsäure, obgleich sie völlig verschieden ist, dieselbe Zusammensetzung zu beanspruchen scheint. Vf. wendet sich jetzt zu dieser

Anemonsäure. — Die Anemonsäure scheidet sich bekanntlich bei der Isolierung des Anemonins als in Weingeist unlösliche amorphe Flocken aus. Diese müssen zur vollständigen Entfernung des Anemonins wiederholt mit Weingeist und Wasser ausgekocht werden. Die Säure wird als weifses, gelbes oder graues Pulver erhalten. Dieses ist geruch- und geschmacklos und völlig amorph. In Wasser, Weingeist, Äther ist sie völlig unlöslich; feuchtes Lackmuspapier wird gerötet, mit den Alkalien und Erdalkalien giebt sie gefärbte Salze. Die mit Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführten Analysen

stimmen nicht immer völlig überein, am besten stimmen sie, wie schon erwähnt, zu der Formel $C_{15}H_{14}O_7$. Hieran knüpft der Vf. noch kurze Mitteilungen über Untersuchung von Ranunculus reptans, R. acer, R. sceleratus, Clematis angustifolia, Aconitum und verschiedene Arten. (Tagebl. Naturf. Vers. Strafsburg 1885. 190—193 Braunschweig).

P. Friedländer und **M. Lazarus**, *Nitrierung von m-Nitrozimmtsäure, o-Nitrozimtsäure, Carbostyril und p-Amidozimtsäure.* Trägt man feingepulverte Metanitrozimmtsäure in ein unter 0° abgekühltes Gemenge von 2 Tln. konzentrierter Salpetersäure (1,5) und 5 Tln. konzentrierter Schwefelsäure ein, so löst sich dieselbe zunächst darin klar auf; nach wenigen Minuten beginnt indessen selbst unter 0° eine Entwicklung von Kohlensäure, indem sich die zunächst gebildete Metanitrophenyl-α-Nitroacrylsäure in w-3-Dinitrostyrol spaltet; dasselbe schmilzt bei 122°. Bromwasserstoff in Eisessig verbindet sich mit dem Dinitrostyrol zu einem öligen, nicht näher untersuchten Körper. Alkoholisches Kali löst es auf, Kohlensäure fällt die Verbindung unverändert wieder aus; trotzdem ist, als sehr wahrscheinlich, in Lösung die Existenz einer äthoxylierten Verbindung von der Form $NO_2.C_6H_4.CH.(OC_2H_5)CH_2.NO_2$ anzunehmen, die beim Ansäuern spontan Alkohol abspaltet. Beim Eintragen von Metanitrozimmtsäureäther in abgekühlte Salpeterschwefelsäure (1 Tl. HNO_3, 2 Thle. H_2SO_4, Temperatur unter 20°) wird derselbe glatt in die Nitroacrylsäureverbindung übergeführt; in ihrem physikalischen, wie chemischen Verhalten zeigt die Substanz die größte Ähnlichkeit mit der von FRIEDLÄNDER und MAHLY (Ber. 18. 728) beschriebenen Paradinitroverbindung. Gleich dieser ist der Äther $NO_2—C_6H_4—CH—CNO_2—CO_2C_2H_5$ (w-3-Dinitrozimmtsäureäther) imstande, beim Erwärmen mit Alkohol denselben chemisch zu binden unter Bildung des äthylierten Dinitro-β-Milchsäureäthers, $C_6H_4(NO_2).CH(OC_2H_5)CHNO_2.CO_2C_2H_5$. Diese wie die entsprechende methoxylierte Verbindung bilden bei gewöhnlicher Temperatur farblose Öle. Das Ammoniaksalz der Verbindung $NO_2C_6H_4CH(OC_2H_5)C(NH_4)NO_2CO_2C_2H_5$, fällt aus der ätherischen Lösung beim Einleiten von trockenem NH_3 als weifser voluminöser, leicht zersetzlicher Niederschlag aus, dessen wässerige Lösung mit den Salzen der Metalle unlösliche Niederschläge liefert. Bei mehrstündigem Kochen mit Wasser wird der Dinitroäther in Alkohol, Nitromethan, Kohlensäure und Metanitrobenzaldehyd, Schmelzpunkt 58°, gespalten. Ähnlich, wie sich die Nitrofettkörper gegen Brom verhalten, nämlich, dafs die Alkalisalze derselben Bromderivate mit Brom bilden, während die freien Nitrokörper von Brom nicht angegriffen werden, verhält sich auch Metadinitrozimmtsäureäther. Löst man den öligen Metadinitroäthylmilchsäureäther in verdünnter Natronlauge auf und fügt Bromwasser hinzu, so entstehen weifse glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 98—99° und der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}N_2O_5Br_2 = NO_2.C_6H_4.CH(OC_2H_5).CBr_2NO_2$, also das *Metanitrophenyläthoxydibromnitroäthan*. In analoger Weise wurden aus dem methoxylierten Dinitroäther $NO_2.C_6H_4.CH(OCH_3)CHNO_2CO_2C_2H_5$, weifse Blättchen vom Schmelzpunkt 145—146° erhalten, deren Analyse zu der entsprechenden gebromten Methoxylverbindung $C_9H_8N_2O_5Br_2$ führte. Beide Bromderivate entstehen auch, sobald man Dinitrostyrol in äthyl-, resp. methylalkoholischer Lösung mit Natronlauge und Brom versetzt.

Reduziert man den Metadinitrozimmtsäureäther mit Zinn und Salzsäure, so läfst sich der Reaktionsflüssigkeit durch absoluten Alkohol das sirupöse salzsaure Salz einer Amidosäure entziehen; es gelang jedoch nicht, die freie Säure in fester, für die Analyse geeigneter Form abzuscheiden. Die Einwirkung von Zink und Salzsäure auf den Metadinitroäther ergab amorphe Flocken einer schwach basischen Verbindung, die sich wie das Kondensationsprodukt des m-Amidobenzaldehyds verhielt. Bei Reduktion mit Zinn und Salzsäure trat auch neben der leicht löslichen Amidosäure ein basisches Öl auf, in dem vermutlich Metamidobenzylcyanid vorliegt.

Die Orthonitrozimmtsäure wird in konzentrierter Schwefelsäure von Salpetersäure in der Kälte nur langsam und schwierig angegriffen. Die reine Säure löst sich beim Eintragen in das unter 0° abgekühlte Salpeterschwefelsäuregemisch klar und farblos auf; beim Steigen der Temperatur über + 5° färbt sich die Flüssigkeit unter langsamer Kohlensäureentwicklung allmählich dunkelbraun, und nach Beendigung der Reaktion resultiert eine schwarzbraune Lösung, aus der aufser etwas Orthonitrobenzaldehyd keine analysierbaren Produkte isoliert werden konnten. Dasselbe Resultat ergab die gleiche Behandlung des reinen Orthonitrozimmtsäureäthers. Beim Eintragen von Natriumnitrit in eine Lösung von Orthonitrozimmtsäureäther in konzentrierter rauchender Salpetersäure, resultiert ein Öl, das beim Kochen mit Wasser allmählich *Orthonitrobenzaldehyd* abspaltet; vermutlich ist in demselben der Orthodinitrozimmtsäureäther enthalten. Ähnlich verhielt sich die freie Orthonitrozimmtsäure gegen rote rauchende Salpetersäure. Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

Die Nitrierung der Orthoamidozimmtsäure, welche aus der entsprechenden Nitrosäure durch Reduktion mit überschüssigem Eisenvitriol und Ammoniak entsteht, geschieht durch Salpeter und Schwefelsäure, wobei die Temperatur 0° nicht übersteigen darf. Man erhält

dabei 1. die α-Nitro-o-Amidozimmtsäure, $C_6H_3.NH_2.NO_2CH:CH.COOH$, in hellbraun-roten Nädelchen vom Schmelzpunkt 240° und 2. die *β-Nitro-o-Amidozimmtsäure* in bräunlich-gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 254°. Erstere liefert beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre auf 150° α-Nitrocarbostyril, letztere β-Nitrocarbostyril. Der Orthoamidozimmtsäureäther, der aus o-Nitrozimmtsäureäther mit Zinn und Salzsäure dargestellt wird, mit Salpeter und Schwefelsäure behandelt, giebt ebenfalls zwei Verbindungen, welche durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol voneinander getrennt werden können. Der in Alkohol fast unlösliche Teil wird aus heifsem Eisessig in Form dicker gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 260° krystallisiert erhalten, löst sich in Natronlauge mit ziegelroter Farbe auf und wird durch Kohlensäure unverändert wieder ausgefällt; derselbe ist identisch mit dem aus β-Nitroamidozimmtsäure gewonnenen Nitrocarbostyril. Der in Alkohol lösliche Teil des nitrierten Orthoamidozimmtsäureäthers krystallisiert in kompakten dunkelbraun roten Nadeln vom Schmelzpunkt 158—160° und besitzt die Zusammensetzung des Nitroamidozimmtsäureäthers, welcher beim Verseifen die α-Nitro-o-Amidozimmtsäure liefert.

Wird das aus der Orthoamidozimmtsäure erhaltene Carbostyril durch Salpeterschwefelsäure nitriert, so gewinnt man das *γ-Nitrocarbostyril* vom Schmelzpunkt 280°, welches sich in Natronlauge mit gelber Farbe löst und durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure zu *γ-Amidocarbostyril* umgewandelt wird, welches bei 320° noch nicht schmilzt. Das salzsaure Salz ist schwer löslich und spaltet sich beim Auswaschen mit Wasser in Salzsäure und Amidocarbostyril.

Die Nitrierung der Paraamidozimmtsäure verläuft von derjenigen der Orthoamidosäure insofern verschieden, als sich hierbei selbst bei Anwendung einer nur zur Mononitrierung ausreichenden Menge Salpeterschwefelsäure stets neben unveränderter Amidosäure Verbindungen bilden, in denen zwei Wasserstoffatome durch Nitrogruppen ersetzt sind, von denen die eine Nitrogruppe einen Benzolwasserstoff substituiert, während die zweite gleichzeitig in die α-Stellung der Seitenkette tritt. Bei Anwendung freier Amidozimmtsäure spaltet sich hierbei Kohlensäure ab, und das Reaktionsprodukt besitzt die Zusammensetzung eines *Nitroparaamido-ω-Nitrostyrols*, $C_6H_3NO_2.NH_2.CHCHNO_2$, welches beim Erwärmen mit Salzsäure Kohlenoxyd entwickelt, indem die Substanz in einen nicht näher untersuchten Nitramidobenzaldehyd, resp. dessen Aldoxim übergeführt wird. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht eine in gelblichen Nadeln krystallisierende Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 250—252°. (Lieb. Ann. **229**. 233—47. [30. April.] 15. Juni. Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissenschaften München.)

Thomas Carnelley und **Andrew Thomson**, *Über Bromderivate des Diphenyls, Tolylphenyls and Ditolyls.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 586—93. August; C.-Bl. 1885. 612.)

Raphael Meldola, *Über die Konstitution der Haloidderivate des Naphtalins.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 497—527. August; C.-Bl. 1885. 614.)

C. Friedel und **J. M. Crafts**, *Synthese von Anthracenderivaten.* Friedel hat früher durch Einwirkung von Methylenchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium Anthracen erhalten. Neuerlich haben die Vff. die Synthese neuer Methylanthracene bewirkt, mit deren Studium sie gegenwärtig beschäftigt sind. (Bull. Par. **44**. 97. [10.] Juli.)

E. Guignet, *Über die Existenz des Glycyrrhizins in mehreren Pflanzenfamilien.* Nach dem Vf. ist das Glycyrrhizin nicht auf die Papilionaceen allein beschränkt. So soll es z. B. in den Rhizomen von Polypodium vulgare und Polypodium semipennatifidum var. indivisum in beträchtlicher Menge vorkommen. Seine Gegenwart wird nachgewiesen, indem man die betreffende Pflanze pulvert, mit Essigsäure behandelt, dann mit Alkohol versetzt und die filtrierte Lösung zur Sirupdicke eindampft. Das Glycyrrhizin scheidet sich auf Zusatz von Wasser ab und wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Bekanntlich ist das Glycyrrhizin nach Roussin (1876) kein Glykosid, sondern ein Ammoniaksalz der Glycyrrhizinsäure. Nur dieses Salz besitzt den bekannten süfsen Geschmack, nicht die Säure. Deshalb trüben sich Lösungen von Süfsholzextrakt auf Zusatz einer Säure und verlieren ihren Geschmack. (C. r. **100**, 151.)

Schröder, *Vorkommen von Glycyrrhizin in nicht zu den Papilionaceen gehörenden Pflanzen.* Die vorstehende Notiz veranlafst den Vf. zu der nachfolgenden Untersuchung. Als Untersuchungsobjekt diente ihm *Myrrhis odorata*, welche nach einer Aufserung von Griesbach bei der fabrikmäfsigen Darstellung des Lakrizensaftes mit verwendet wird. Myrrhis odorata, wohlriechender Kälberkropf, Süfskerbel, Süfsdolde, ist bekanntlich eine stattliche, weifsblühende Umbellifere mit süfslich-aromatisch, anisähnlich riechenden Blüten und mit vielfach-gefiederten, weichhaarigen Blättern, welche, zwischen den Fingern gerieben, einen intensiven Süfsholzgeruch verbreiten, auch die spindelförmige Wurzel riecht aromatisch und schmeckt süfs, wie schon Reichenbach bei der Beschreibung der Pflanze bemerkt. Dieselbe wächst in den höheren Gebirgen Südeuropas und Mittelasiens, auf Waldwiesen, findet sich in den Alpen und kommt auch auf dem gr. Meifsner und in der Oberlausitz vor (Reichenbach), hat also meistens dieselbe Heimat wie Glycyrrhiza glabra.

Die Pflanze liefert ein dunkelbraunes, süfs schmeckendes, dickes, wässeriges **Extrakt**, dessen Verwendung als Zusatz bei der Lakritzenbereitung, speziell der vielen geringwertigen Marken, sehr glaublich erscheint.

Um die Gegenwart von Glycyrrhizin zu konstatieren, verarbeitete Vf. einen Teil des Pflanzenmaterials nach der Methode von ROBIQUET, den anderen nach GUIGNET's Angaben, doch erhielt er nach den letzteren ein so ungünstiges Resultat, dafs er die weiteren Untersuchungen nur mit der nach ersterem Verfahren erhaltenen Substanz anstellte. Das Pflanzenpulver wurde mit wässerigem Ammoniak ausgelaugt, das Filtrat mit H_2SO_4 versetzt, der Niederschlag mit $BaCO_3$ zur Trocke gebracht, mit Alkohol behandelt, filtriert und zur Abdunstung gebracht. Die nun erhaltene dunkelgrünliche Substanz versuchte Vf. durch wiederholtes Auflösen, Ausfällen und Abdunsten zu reinigen, um Krystalle zu erhalten, doch ergab auch die schliefslich ziemlich hellbraune wässerige Lösung nur ein dunkles amorphes Pulver. Diese Substanz gab mit etwas Ammoniakflüssigkeit eine braungelbe Lösung, wiederum abgedampft und in wenig Wasser gelöst, den charakteristischen Süfsholzgeschmack und nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure einen braunen, flockigharzigen Niederschlag *(Glycyrrhetin)*, und wurde durch das Filtrat FEHLING'sche Lösung reduziert, welches Verfahren neuerdings von R. KAYSER zum Nachweis von Süfsholz im Bier angegeben ist. Somit war durch diese Reaktionen die Anwesenheit von Glycyrrhizin nachgewiesen und wird sich dasselbe bei reichlicherem Material sicherlich aus der Myrrha odorata auch isolieren lassen. (Arch. Pharm. [3.] **23**. 621—23.)

G. Bouchardat und **J. Lafont**, *Über das Citronenöl.* Das Citronenöl ist bereits öfter Gegenstand der Untersuchung gewesen. BERTHELOT hat gezeigt, dafs es der Hauptsache nach aus zwei Fraktionen von derselben Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$ besteht, welche sich durch ihre Siedepunkte und ihr Rotationsvermögen (rechts) unterscheiden; die eine, welche der Menge nach überwiegt, giebt ein festes Dichlorhydrat $C_{20}H_{16}.2HCl$; das andere liefert durch Einwirkung von Salzsäure ein flüssiges Produkt, dessen Zusammensetzung zwischen der des Terepenthenmonochlorhydrats, $C_{20}H_{16}HCl$ und des Citrenchlorhydrats, $C_{20}H_{16}.2HCl$ in der Mitte steht. Durch rauchende Salpetersäure läfst sich das feste Monochlorhydrat nachweisen, doch konnte dieser Körper nicht in einem für die weitere Untersuchung geeigneten Zustande erhalten werden.

Der Vf. hat den Gegenstand von neuem aufgenommen, um die verschiedenen Bestandteile des Citronenöls zu analysieren und deren Derivate zu studieren.

Das Öl, welches zu den Untersuchungen diente, war durch Auspressen erhalten worden; es wurde einer Reihe von fraktionierten Destillationen im Vakuum unter einem Druck von 35 mm unterworfen. Hiermit hörte man auf, sobald die polarimetrischen Ablenkungen keine Verschiedenheit zwischen den aufeinanderfolgenden Destillaten mehr zeigte. Gleichwohl bestand keine Fraktion aus einem reinen Kohlenwasserstoffe.

Die Fraktionen von niederem Siedepunkte sind im Verhältnis zum eigentlichen Citren, welches bei 173—174° übergeht, nur unbedeutend. Die Dichte des ersten Produktes steht der der Terebenthene nahe, die des Citrens stimmt mit der der Isoterebenthene überein.

Jede Fraktion wurde für sich mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Die Gewichtsmengen der hierbei durch die beiden ersten Fraktionen fixierten Säure entsprechen nahezu der Zusammensetzung eines Monochlorhydrates; doch bleiben die Produkte flüssig. Die letzten Fraktionen werden fast ganz fest und geben Citrenchlorhydrat $C_{20}H_{16}.2HCl$. Um die Produkte zu isolieren, wurde jede mit Salzsäure gesättigte Fraktion unter einem Drucke von 50 mm für sich destilliert. Die ersten Fraktionen setzten in dem zwischen 105 und 120° übergehenden Destillat festes Monochlorhydrat ab. Die höheren Fraktionen wurden nach dem Destillieren von neuem mit Salzsäure behandelt, wieder destilliert, und so fort; erst nach sechsmaliger Wiederholung dieses Verfahrens konnte man aus einer Fraktion etwas festes Monochlorhydrat abscheiden. Jedesmal scheidet sich gegen das Ende Citrendichlorhydrat, ebenfalls in festem Zustande ab.

Die Mutterlaugen wurden vereinigt und durch eine lange Reihe ähnlicher Behandlungen ihrer ganzen Menge nach in festes Monochlorhydrat (20 g), festes Dichlorhydrat und ein bei 174—176° unter normalem Drucke siedendes Cymol umgewandelt (ungefähr 25 g). Von 1 kg Citronenöl blieben kaum 2—3 ccm anderer flüssiger Produkte zurück, welche nach vorsichtiger Behandlung mit rauchender Schwefelsäure ungefähr drei Viertel festes Monochlorhydrat abscheiden.

Die festen Monochlorhydrate besitzen sämtlich die Eigenschaften des Terebenthenchlorhydrates, welches bei 205—208° siedet und zwischen 129 und 133° schmilzt, allein sie differieren durch ihre optischen Eigenschaften. Sie sind linksdrehend, während alle Fraktionen der Kohlenwasserstoffe rechtsdrehend waren. Der Vf. stellt in einer Tabelle die Resultate der polarimetrischen Beobachtungen zusammen.

Die Monochlorhydrate werden durch Wasser kaum zersetzt. Eine Probe von den mittleren Rotationsvermögen −18,3 gab mit alkoholischem Kali nach 70 Stunden ein

festes Camphen, $C_{20}H_{16}$, vom Siedep. 156—159° und dem Schmelzp. 45°. Dieses Citrocamphen läfst sich in alkoholischer Lösung leicht in das Monochlorhydrat $C_{20}H_{16}HCl$ umwandeln, welches durch kaltes Wasser leicht zersetzt wird, bei 129° schmilzt und in alkoholischer Lösung ein geringeres Rotationsvermögen und im umgekehrten Sinne besitzt, als das Monochlorhydrat des Terebenthens.

Das Citronenöl ist hiernach eine sehr zusammengesetzte Substanz und besteht hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen von der Formel $C_{20}H_{16}$ und etwas Cymol. Am reichhaltigsten ist es an Citren, welches bei 178° siedet, ein Rotationsvermögen von +105° besitzt und direkt ein festes inaktives Dichlorhydrat giebt. Es kommen überdies in geringer Menge noch mehrere Terpene vor, welche unter 162° zu sieden beginnen und Monochlorhydrate geben, die sich unter einander durch ihr Rotationsvermögen unterscheiden. (C. r. **101**. 383—85. [3.*] August.)

Kleine Mitteilungen.

Cocaproduktion und -handel, von E. R. SQUIBB. (Schluſs aus vor. Nr.). Der Ver. Staaten Gesandte PHELPS in Lima ergänzt jenen Bericht von Bolivien durch statistische Angaben über die Produktionskosten. Dieselben beruhen auf den Angaben des Senor Gonzales Orbegoso, eines der gröſsten Cocaplantagenbesitzers in der Nähe von Lima. Die trocknen Blätter werden dort auf der Plantage in Paketen von ca. 14 Unzen zu $2^1/_2$—5 Realen pro Packet bezahlt; in Truxillo werden etwa 35 Sols für 100 Pfd. bezahlt; die Unkosten für Einlöten, Verpackung und Transport nach dem Hafen von Salaverry werden diese um etwa 6 Sols vermehren, so daſs der Betrag für 100 Pfd. bei der Verschiffung sich auf 41 Sols = Doll. 31,75, entsprechend 32 Cents pro Pfd., beläuft. Die Verschiffungsfracht von Salaverry bis New-York beträgt Doll. 1,50 für jeden Kubikfuſs.

Nach Angabe des Gesandten GIBBS in La Paz hat der Cocapreis in Bolivien während der Jahre 1875—1884 zwischen 2—20 dortigen Dollars = 80 Cents pro Cesto (ca. 25 Pfd.) variiert. Die Blätter werden dort auf den Straſsen direkt aus den Cestos zu etwa 5 Cents für 21—22 g ($^3/_4$ Unzen) oder zu 80 Cents per Pfd. detailliert.

In Peru und Bolivien scheint das Kauen von Cocablättern unter den Eingeborenen ein sehr allgemeiner und alter Brauch zu sein. Die weiſsen Bewohner brauchen die Blätter nur als Thee, und wird dann die erste Infusion als zu stark weggegossen.

In allen diesen umfangreichen, dem Vf. von der Regierung bereitwillig vorgelegten Berichten und Privatkorrespondenzen befindet sich keine Angabe über eine Preissteigerung in den Produktionsländern, infolge der neueren Verwertung und Benutzung der Blätter für Darstellung von Cocaïn, und liegt die Annahme vor, daſs damit niemals ein wirklicher Mangel an Ware herbeigeführt, und daſs die enorme Preiserhöhung lediglich kommerzieller Spekulation zuzuschreiben ist. Selbst im New-Yorker Markte ist der Vorrat, wenn auch an schlechten Blättern, für hohe Preise niemals erschöpft, so daſs der während des ersten Halbjahres behauptete Mangel an Coca wohl nichts anderes als ein Spekulationsmanöver gewesen ist, dem nunmehr die von solchen gewöhnlich resultierende entgegengesetzte Reaktion folgen dürfte.

Infolge von Überproduktion und von steter Lieferung besserer und besser verpackter Blätter, deren Alkaloidgehalt bis auf 0,4 p. c. = 28 Gran Cocaïnhydrochlorat pro Pfund Blätter steigt, wird der Preis für das Alkaloid voraussichtlich weiter fallen, und trotz der hohen Alkoholsteuer und Herstellungskosten bringt dasselbe bei 15 Cents pro Gran dem hiesigen Fabrikanten einen genügenden Gewinn.

Die Regierungen, Produzenten und Händler von Cocablättern in Bolivien und Peru sind auf die Wichtigkeit und Notwendigkeit sorgfältigerer Verpackung und eines den Theeblättern ähnlichen luftdichten Einschlusses in verzinnte Hüllen für den überseeischen Transport aufmerksam gemacht worden, und bei der allmählichen Einführung dieser Verpackungsmethode steht zu erwarten, daſs auch die Güte und der Gehalt der in den Exporthandel gelangenden Blätter sehr bald ein durchweg besserer und guter werden wird, sowie es auſser Zweifel zu stehen scheint, daſs eine Knappheit der Ware niemals zu befürchten ist. (Pharm. Ztschr. f. Rufsl. **24**. 440 bis 448 und 473—75.)

Die Bestimmung des Futterwertes beim Heu, von F. SCHINDLER. Daſs die sog. Futtermittelanalyse keine sichere Grundlage bietet für die Bestimmung des Futterwertes des Heues, wurde durch die Untersuchungen von ADOLF MAYER gezeigt. Weder die Ermittelung des Gehaltes des Heues an Roh- noch an Reinprotein konnte als Skala für die Wertschätzung des Heues dienen, und nur die botanische Analyse, d. h. die Feststellung der verschiedenen Arten der in

dem Heu enthaltenen Futterpflanzen konnte als Anhalt für die Bestimmung des Futterwertes benutzt werden. Der Verf. empfiehlt eine weitere Ausbildung dieser botanischen Analyse, welche dahin geht, daß man die Pflanzenarten, aus welchen die betreffende Heusorte besteht, nach ihrem Werte, resp. Unwerte grappiert, und außerdem noch die Gewichtsprozente dieser verschiedenen Gruppen feststellt.

Der Vf. bringt die sämtlichen Pflanzen des Heues in vier Gruppen, nämlich in die der Süßgräser, der Leguminosen, der Sauergräser und Unkräuter, und endlich der nicht zu den Leguminosen gehörenden Blattpflanzen, dem sogen. Reste, welche vier Gruppen man bekanntlich in der Praxis mit recht als wertbestimmend für die Qualität des Heues betrachtet. Die Ausführung der Methode ist folgende:

3—4 kg werden bis zum konstanten Gewichte getrocknet, dieses Quantum sorgfältig durchgemischt und daraus (aus verschiedenen Stellen ausgewählt) eine kleinere Probe von 1 Pfd. Gewicht entnommen, aus welcher man dann schließlich die drei zur Untersuchung zu benutzenden Proben von je 25, resp. 50 g (je nach der Fein- oder Grobstengeligkeit des Heues) aussucht.

An den auf dem Wiener Markte regelmäßig verkauften vier Heusorten prüfte Vf. die Anwendbarkeit seiner Methode. Es sind dies:

1. Bergheu von Wiesen des Wiener Waldes.
2. Wiesenheu von der Ebene südlich von Wien.
3. Slovakisches Heu von dem teilweise versumpften, häufig überschwemmten unteren Marchgebiete.
4. Ungarisches Heu, wirkliches Sumpfheu.

Die Preise im Mittel von mehreren Jahren für diese vier verschiedenen Sorten sind relativ die folgenden:

Bergheu = 100, Wiesenheu = 76, Slovakisches Heu = 69, Ungarisches Heu = 59.

Im Mittel mehrerer Analysen von drei an verschiedenen Orten gewachsenen Proben einer und derselben Heusorte ergaben sich für die vier oben erwähnten Pflanzengruppen folgende Werte in Prozenten:

	Bergheu	Wiesenheu	Slovakisches Heu	Ungarisches Heu
Süßgräser	51,3	54,5	34,7	40,9
Sauergräser	2,1	12,6	35,0	44,8
Leguminosen	19,3	8,9	1,9	0,0
Rest	27,3	24,0	28,4	14,3.

Ohne die einzelnen Arten der Pflanzen näher anzugeben, aus welchen die vier Gruppen sich zusammensetzen, und welche der Vf. im Originale aufführt, genügt ein Blick auf die prozentische Zusammensetzung der vier Heusorten, um ohne weiteres über den Futterwert derselben orientiert zu sein. Ganz besonders ist die Menge der Leguminosen auf der einen, und die der Sauergräser auf der anderen Seite ins Auge zu fassen. So enthält das vorzügliche Bergheu fast 20 p. c. an ersteren, das geringwertige Ungarische dagegen fast gar keine; umgekehrt ist letzteres außerordentlich reich an Sauergräsern, indem es fast bis zur Hälfte aus diesen besteht, wogegen im Bergheu kaum nennenswerte Mengen davon auftreten. Das Wiesenheu und das Slovakische Heu stehen in Beziehung auf beide Pflanzengruppen in der Mitte.

Besonders interessant ist die Thatsache, daß der wirkliche Nährwert der vier Heusorten, welcher in den thatsächlich bezahlten und auf jahrelanger, praktischer Erfahrung beruhenden Preisen seinen richtigen Ausdruck findet, im geraden Verhältnisse steht zu dem Gehalte an Leguminosen und im umgekehrten zu dem Gehalte an Sauergräsern. Um sich über den Futterwert einer Heusorte zu unterrichten, genügt es demnach schon, einfach die prozentische Menge der darin enthaltenen Leguminosen und Sauergräser zu bestimmen, ein Verfahren, welches zweifelsohne einer weiteren Verbreitung würdig ist. Wenn erst eine größere Reihe von derartigen Analysen für Heu des verschiedensten Ursprunges vorliegen, wird es möglich sein, allgemein gültige Grundsätze für die verschiedenen Qualitäten des Heues aufzustellen. Als Vorzug seines Verfahrens führt der Vf. noch den Umstand an, daß die Ausführung desselben nur kurze Zeit erfordert und nur die Kenntnis der einzelnen Pflanzen zur Voraussetzung hat. (Österr. Landw. Wochenbl. 1885. Nr. 25; Landw. Post 1885. 142—43.)

Die Konservierung des Stickstoffes im Dünger. Unter den Pflanzennährstoffen nimmt der Stickstoff eine hervorragende Stelle ein, weniger deshalb, weil die Pflanzen ohne die übrigen Bestandteile, Kali, Eisen etc. existieren könnten, sondern einmal, weil der Stickstoff einen spezifischen Einfluß auf das Wachstum, die Entwicklung und somit auf die Erträge der Kulturpflanzen ausübt, und zum anderen, weil derselbe in der für die Pflanzen aufnehmbaren Form, der Salpetersäure, nicht vom Boden absorbiert, sondern durch das Wasser in die Tiefe geführt

wird. Es ergiebt sich daraus die Notwendigkeit, den Stickstoff dem Lande immer von neuem zuzuführen, infolge dessen im Verein mit der erwähnten und bekannten Eigenschaft des Stickstoffes bezüglich des Pflanzenwachstumes der Preis desselben in den künstlichen Düngemitteln ein verhältnismäßig hoher ist. So kostet auch heute noch, trotz der in letzter Zeit so sehr gesunkenen Preise des Chilisalpeters, dem durch seinen hohen Gehalt an Salpetersäure hervorragenden Düngemittel, ein Pfund Stickstoff mehr als das Doppelte eines Pfundes löslicher Phosphorsäure, ein Beweis für den Wert, welchen man der genannten Substanz in landwirtschaftlichen Kreisen beilegt.

Bekannt sind auch die hoch interessanten Beobachtungen und Erfahrungen des Gutsbesitzers SCHULTZ in Lupitz, welcher den teuren Stickstoff, besonders bei Bewirtschaftung des an sich wenig rentablen Sandbodens, diesem nicht durch Zukauf in künstlichen Düngemitteln, sondern aus der Atmosphäre zuführen will, welche außer dem freien Stickstoffe immer gewisse Mengen von Ammoniak, Salpeter- und salpetriger Säure besitzt. Letztere Stoffe werden unter gewöhnlichen Verhältnissen durch den Regen dem Boden zugeführt und von diesem absorbiert, welche Fähigkeit der genannte Landwirt durch den wechselnden Anbau von Leguminosen, resp. Lupinen und Getreide unter gleichzeitiger Anwendung von Kainit erhöhen will und sich so den so wichtigen Stickstoff unentgeltlich beschafft.

Eine dritte und die wohl am allgemeinsten gebräuchliche Quelle des Stickstoffes bildet der Stalldung, welcher besonders, wenn demselben die flüssigen Exkremente, der Urin, beigemischt ist, verhältnismäßig viel Stickstoff besitzt. So sind nach EMIL WOLFF'S Angaben in 1000 Tln. frischen Rindviehdüngers 3,4 Tle. Stickstoff enthalten, während der Pferde- und Schafdünger noch erheblich reicher daran sind und resp. 5,8 und 8,3 Tle. davon besitzen. Da ein großer Teil des uns beschäftigenden Pflanzennährstoffes im Dünger in Form von Ammoniak enthalten ist, so liegt es auf der Hand, daß derselbe in dieser Verbindung der Verflüchtigung ausgesetzt ist, und so der wertvollste Bestandteil in die Atmosphäre entweicht. Von dem Augenblicke an, wo man durch LIEBIG'S Forschungen über das Wesen und die Bedeutung der Pflanzennährstoffe sich klar ward, legte man mit recht besonderes Gewicht auf die Erhaltung des Stickstoffes, forderte man namentlich seitens der Wissenschaft die Praxis auf, diesen Bestandteil soviel wie möglich im Dünger zu konservieren.

Vor allem wurde das Einstreuen von schwefelsaurem Kalk (Gips) in die Stallungen empfohlen, weil die Schwefelsäure sich mit dem Ammoniak verbindet und auf diese Weise das letztere vor der Verflüchtigung schützt. In neuerer Zeit ist auch die Benutzung der Staßfurter Salze in dieser Richtung in Aufnahme gekommen, und haben sich namentlich der Krugit und Kieserit sehr gut bewährt. Als noch besser hat sich der sogen. Superphosphatgips erwiesen, ein Material, welches aus fein gepulverten und mit verdünnter Schwefelsäure behandelten Koprolithen besteht, von denen die gelöste Phosphorsäure abgepreßt und der Rückstand nochmals mit Schwefelsäure behandelt ist. Der Superphosphatgips enthält ca. 6 p. c. Phosphorsäure und einige 40 p. c. wasserfreien Gips, und wird durch denselben dem Dünger und damit dem Lande zugleich Phosphorsäure zugeführt.

So vielfach und seit langer Zeit nun auch die Zweckmäßigkeit der Verwendung derartiger Ammoniakerhaltungsmittel anempfohlen ist, so wenig findet man diese Ratschläge, besonders in den bäuerlichen Wirtschaften, noch befolgt. Nicht nur, daß für die Konservierung des Ammoniaks direkt nichts geschieht, so wird auch der Verflüchtigung desselben durch unzweckmäßige Behandlung des Düngers während dessen Lagerung geradezu Vorschub geleistet. Von neuem auf die dabei entstehenden Verluste und die Mittel zur Verhütung derselben hingewiesen und durch Versuche zahlenmäßige Belege für diese Thatsachen beigebracht zu haben, ist das Verdienst des Prof. Dr. HEIDEN, Vorstandes der Versuchsstation Pommritz (Königreich Sachsen.) Um über die Verluste Klarheit zu erhalten, welche bei unzweckmäßiger Behandlung des Düngers in demselben entstehen, wurde eine besondere Düngerstätte mit zwei gleich großen Abteilungen angelegt, welche durch in Cement gelegte hart gebrannte Ziegel vollständig undurchlassend für Flüssigkeiten gemacht und zur Abhaltung etwa von außen eindringenden, resp. nach außen abfließenden Wassers (Jauche) mit einer Mauer umschlossen ist. An der tiefsten Stelle der Sohle der Dungstätte fand der Jauchenbehälter seinen Platz, welcher ebenfalls wasserdicht hergestellt und gegen das Eindringen des Wassers geschützt ist. Diese Düngerstätte verursacht unter normalen Verhältnissen einen Kostenaufwand von 10,28 M pro Quadratmeter.

Die Proben auf der Düngerstätte wurden in der Weise entnommen, daß mit einem langen Messer ein etwa 10 cm breiter Streifen Dünger nach der ganzen Länge und Tiefe der Stätte herausgeschnitten wurde, worauf man den so herausgenommenen Mist zerzupfte und mehrfach durcheinander mengte, woraus man dann die Proben für die Analyse entnahm. Der Stall, in welchem der Versuchsdünger produziert wurde, enthält 30 Stück Vieh und eignet sich für den vorliegenden Zweck infolge des wasserdicht hergestellten Bodens in ausgezeichneter Weise.

Während der ganzen Dauer des Versuches wurde sowohl die Menge des Düngers, als auch das Futter, Wasser, Salz etc. genau quantitativ und qualitativ bestimmt und untersucht, wie man überhaupt mit der größten Sorgfalt alle einzelnen Punkte in Berücksichtigung zog, welche auf

das Resultat des Versuches von Einfluſs sind und sein konnten. Zunächst sollte ermittelt werden, wieviel Kilogramm Mist und Jauche bei Winter-, sowohl wie bei Sommerfütterung pro Tier und Tag gewonnen wird. Es bestand das Futter täglich auf 500 kg Lebendgewicht aus:

	Winter	Sommer
Heu	3 kg	—
Stroh	1,2 „	—
Häcksel	3,6 „	2,47 kg
Runkelrüben	20,5 „	—
Weizenkleie	1,8 „	—
Roggenkleie	—	2 „
Rapskuchen	1,0 „	—
Leinkuchen	0,5 „	—
Wickgemenge	—	39,17 „
Salz	—	15,4 g
Wasser	—	1,72 l.

An Dünger wurde täglich erhalten:

	Winter	Sommer
	43,15 kg	43,8 kg
An Jauche	4,22 „	7,9 „
Mit Trockengehalt beim Dünger	8,800 „	7,180 „
Bei der Jauche	0,186 „	0,263 „ .

(Schluſs folgt.)

Inhalt: Beckurts, H., Flüchtiger und scharfer Bestandteil verschied. Ranunculaceen 776. — Beauchardat, G., und J. Lafont, Citronenöl 780. — Carnelley, Th., und A. Thomson, Bromderivate des Diphenyls, Tolylphenyls und Ditolyls 779. — Cazeneuve, P., und J. Morel, Krystallographische Eigenschaften der substituierten Campherderivate 775. — Friedel, C., und J. M. Crafts, Synthese von Anthracenderivaten 779. — Friedländer, P., und M. Lazarus, Nitrierung von Zimmtsäurederivaten 778. — Guignet, E., Glycyrrhizin in Pflanzenfamilien 779. — Guillemin, G., Kobaltkupferlegierungen 776. — Hassack, C., Verh. von basischem Kupfercarbonat gegen naszierenden Wasserstoff 775. — v. Klobukow, N., Luftpumpenregulator 769; Verbesserter Mohr'scher Quetschhahn 770. — Konservierung des Stickstoffes im Dünger 782. — Meldola, R., Haloidderivate des Naphtalins 779. — Randolff, N. A., Einfacher und empfindlicher Thermostat 770. — Recoura, Umwandlungswärme des Chromchlorürs in Chromchlorid 772. — Schindler, F., Bestimmung des Futterwertes beim Heu 781. — Schröder, Glycyrrhizin in Pflanzen 779. — Squibb, E. R., Cocaproduktion und -handel 781. — Tilden, W. A., Einfl. der Temperatur auf die Lösungswärme der Salze in Wasser 772. — Tscheltzow, Bildungswärme der Pikrate 770. — v. Welsbach, C. A., Die Zersetzung des Didyms in seine Elemente 774. — Winkelmann, A., Diffusion homologer Ester in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure 771.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erschien soeben:

Die Praxis des Nahrungsmittel-Chemikers. Anleitung zur Untersuchung von Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen, sowie für hygieinische Zwecke. Für Apotheker, Chemiker und Gesundheitsbeamte, von Dr. **Fritz Elsner**. Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8. 23 Bogen mit 111 Holzschn. M. 5.—, geb. in Leinwand M. 6.—

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 42. **Chemisches Central-Blatt.** 21. Oktober 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

E. Willgerodt, *Über Pikrylsulfonsäure und pikrylsulfonsaures Natron.* Das Natronsalz entsteht, wenn man alkoholische Pikrylchloridlösung mit einem Überschusse von saurem schwefelsauren Natron eine Zeit lang zum Kochen erhitzt, nach der Gleichung:

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + 2HNaSO_3 = C_6H_2(NO_2)_3SO_3Na + NaCl + H_2O + SO_2.$$

Es krystallisiert mit 2 Mol. Wasser; es kann über 300° erhitzt werden, ohne sich wesentlich zu verändern. Die freie Säure wird aus der wässerigen Lösung des Natronsalzes durch Übersättigen mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Sie krystallisiert ebenfalls wie das Natronsalz mit 2 Mol. Wasser, $C_6H_2(NO_2)_3SO_3H + 2H_2O$. (Journ. prakt. Chem. **32**. 117—20. Ende Juli. [18. Juni.] Freiburg i. B.)

M. Siegfried, *Notiz über die Oxydation des Phenols mittels Nitrobenzol.* Schüttelt man die Lösung von Phenol in überschüssiger 24 prozentiger Natronlauge in der Kälte mit Nitrobenzol, so färbt sich die Flüssigkeit sofort ziegelrot. Die Mischung, welche sich schon bei gelindem Erwärmen schwarz färbt, scheidet nach mehrstündigem Erhitzen auf 150° das Natronsalz einer Säure ab, welche nach ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften als Oxalsäure erkannt wurde. Aufserdem entstand Kohlensäure. Die Oxydation des Phenols durch Nitrobenzol liefert also dieselben Produkte, wie die von B. Tollens mit übermangansaurem Kali ausgeführte.

Das diese Oxydation bewirkende Nitrobenzol wird zu Azobenzol reduziert, wie der Schmelzpunkt und Stickstoffgehalt der durch Destillation mit Wasserdämpfen erhaltenen roten Substanz ergaben. Als Schmelzpunkt wurde der des Azobenzols, 66°, gefunden. Es erscheint auffallend, dafs das Nitrobenzol bei seiner Reduktion zu Azobenzol im Phenol eine so tiefe Zersetzung bewirkt, während es unter sonst gleichen Verhältnissen den Äthylalkohol nur zu Aldehyd oxydiert.

Aufserdem bildet sich ein schwarzes, in Natronlauge lösliches Harz.

Zum Schlufs teilt der Vf. die Beobachtung mit, dafs *Oxalsäure* bereits einige Grad unter 100° zu sublimieren beginnt, was im Gegensatze zu den übrigens sehr verschiedenen Angaben der Lehrbücher steht. (Journ. pr. Chem. **31**. 542—43. Juli. Leipzig.)

Franz Schütt, *p-Bromorthoamidophenol.* Veranlassung zu dieser Arbeit gab die Mitteilung von F. Pfaff (Ber. Chem. Ges. **16**. 613), dafs Monobrom-m-Nitrophenol durch Zinn und Salzsäure zu m-Amidophenol zersetzt werde. Da F. Pfaff ferner anführt, dafs die relative Stellung der substituierenden Atomgruppen auf dieses Verhalten nicht von Einfluss sein könne, so müfste auch das Monobrom-o-Nitrophenol bei der Reduktion entbromt werden, während nach des Vf's. Untersuchungen über Bromnitro- und Bromamidoanisole und -phenetole (Lieb. Ann. **217**. 55) zu erwarten war, dafs analog den Äthern auch die Phenole selbst zu bromhaltigen Amidokörpern reduziert werden. Es war demnach interessant, das Verhalten des Brom-o-Nitrophenols beim Reduzieren näher zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke wurde reines p-Brom-o Nitrophenol in kleinen Portionen in eine Mischung von Zinnfolie und konzentrierter Salzsäure eingetragen. Die Substanz löste

sich teilweise unter freiwilliger Erwärmung auf. Gegen Ende der Reaktion wurde die Masse, um völlige Auflösung herbeizuführen, gelinde erwärmt. Aus der Lösung wurde, nachdem durch Eindampfen ein Teil der Salzsäure entfernt war, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die zinnfreie Flüssigkeit wurde nun stark eingedampft, dann mit kohlensaurem Ammoniak neutralisiert und heifs filtriert. Beim Erkalten schieden sich nadelförmige Krystalle aus derselben aus. Diese wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heifsem Wasser und Waschen mit Eiswasser gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet.

Vf. erhielt auf diese Weise das p-Brom-o-Amidophenol als schwach gelblich gefärbte Nadeln, die in Alkohol, Äther, Benzol schon in der Kälte, in Wasser, Chloroform, Schwefelkohlenstoff erst beim Erwärmen sich in erheblicher Menge lösen. Beim Erkalten der heifs gesättigten Schwefelkohlenstofflösung scheiden sich feine Blättchen aus. Schmelzp. 128°. Die wässerige Lösung der Nadeln färbt sich mit Eisenchlorid selbst bei starker Verdünnung tief kirschrot. Bei längerem Stehen setzt sich daraus ein braunroter Schlamm ab. Es wurden folgende Verbindungen dargestellt: das Chlorhydrat, Bromhydrat, Nitrat, Sulfat und die Acetylverbindung.

Dafs sich bei der Reduktion des p-Bromorthonitrophenols mit Zinn und Salzsäure kein o-Amidophenol gebildet haben kann, wurde durch einen besonderen Versuch dargethan. Die Verbindung wird also beim Reduzieren nicht entbromt.

Die Behauptung von E. PFAFF, dafs die Ursache der von ihm beobachteten Erscheinung „keinesfalls in der Stellung gesucht werden könne, welche die Nitrogruppe und das Brom zu einander einnehmen", erscheint hiernach wohl nicht berechtigt zu sein, wenn, was allerdings zum mindesten wahrscheinlich, das von PFAFF beschriebene Brom-m-Nitrophenol ein wahres Bromsubstitutionsprodukt des m-Nitrophenols ist.

Übrigens dürfte hier auf Mitteilungen von JOH. LINDNER (Inauguraldissertat. Tübingen 1885) hingewiesen werden, aus denen hervorgeht, dafs sich m-Nitrophenol ebenso leicht in bromierte Nitroanisole und Nitrophenetole, und diese in bromierte m-Anisidine und Phenetidine überführen lassen, wie o- und p-Nitrophenol. (Journ. pr. Chem. **32**. 61 bis 64· Ende Juli. Darmstadt.)

Otto Hölz, *Bromamidophenole.* Folgende Verbindungen und deren Salze hat der Vf. dargestellt:

o-Bromparaamidophenol, $C_6H_3Br^2(NH)^4(OH)^1$

o-Bromacetparaamidophenol, $C_6H_3Br{<}^{OH}_{NHC_2H_3O}$

Diorthobromparaamidophenol, $C_6H_2Br^6Br^2(NH_2)^4(OH)^1$

Diorthobromacetparaamidophenol, $C_6H_2Br_2{<}^{OH}_{NHC_2H_3O}$

o-p-Dibromorthoamidophenol, $C_6H_2Br^6Br^4(NH_2)^2(OH)^1$,

(Journ. pr. Chem. **32**. 65—69. Ende Juli. Darmstadt. Techn. Hochschule.)

Th. Wagner, *Über m-Phenetidin.* In dieser Arbeit beschreibt der Vf. das m-Phenetidin, $C_6H_4(NH_2)^1(OC_2H_5)^3$, und einige seiner Abkömmlinge. Als Ausgangspunkt diente das m-Dinitrobenzol, welches zuerst in m-Nitroanilin und dann nach der Vorschrift von BANTLIN (Ber. Chem. Ges. **11**. 2100) in m-Nitrophenol übergeführt wurde. Hieraus stellte man ebenfalls nach BANTLIN durch Einwirkung von Bromäthyl den m-Nitrophenoläthyläther, und aus letzterem endlich durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure den m-Amidophenoläthyläther oder das m-Phenetidin dar. Von diesen beschreibt der Vf. folgende Salze: Zinndoppelsalz, salzsaures, bromwasserstoffsaures, schwefelsaures und oxalsaures Salz, ferner das Acetylmetaphenetidin. Aufserdem wurde daraus gewonnen: m-Diazophenetidin, m-Phenetidinazobetanaphtolsulfosäure, Dimethylphenetidin, Nitrosodimethylmetaphenetidin. (Journ. pr. Chem. **32**. 70—80. Ende Juli. Darmstadt.)

Joseph Zehenter, *Über die Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure auf Hippursäure.* 2. Mitteil. Hierbei bildet sich (**84**. 722) eine Säure, für welche der Vf. die Formel $C_8H_{11}O_6NS$ aufgestellt hat. Die Analyse der Salze, sowie die Entstehungsweise liefsen schliefsen, dafs die Säure eine Sulfosäure des Phenylglykokolls ist, und ihr in lufttrocknem Zustande die Formel $C_8H_9O_5NS + H_2O$ zukommt.

Um hierüber näheren Aufschluſs zu erhalten, hat der Vf. das Verhalten der Säure zu Ätzkali, Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser studiert.

Durch Einwirkung von schmelzendem Kali läfst sich die Sulfogruppe allein nicht auslösen, und man gelangt zu keinem Phenylglykokoll, da bereits früher Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak stattfindet. Durch Salzsäure, welche zur Hälfte mit Wasser verdünnt ist, tritt nach achtstündigem Erhitzen auf 140—150° in geschlossenen Röhren

Spaltung in Phenol, Glykokoll und Schwefelsäure ein, deren Menge genau dem Schwefelgehalte der angewendeten Säure entspricht.

Auch Salpetersäure bewirkt eine glatte Abspaltung der Sulfogruppe, während gleichzeitig eine Nitrierung des Phenols eintritt und das vorhandene Glykokoll gänzlich zerstört wird.

Durch Königswasser endlich bildet sich, wie schon in der früheren Mitteilung erwähnt wurde, ein Nitroprodukt. Die genaue Untersuchung ergab die Zusammensetzung eines Monochlordinitrophenols, $C_6H_2(NO_2)_2Cl(OH)$, und zwar ergab eine Vergleichung der Salze desselben, daſs dasselbe identisch mit dem o-Chlormetadinitrophenol von FAUST und SAAME ist. Hierdurch ist also eine neue Bildungsweise dieses Substitutionsproduktes konstatiert, indem durch Behandlung mit Königswasser gleichzeitig Nitrierung und Chlorierung stattgefunden hat.

Was nun die Konstitution der untersuchten Säure betrifft, so glaubt Vf. annehmen zu dürfen, daſs eine *Phenylglycinsulfonsäure*, ein Isomeres der kürzlich von J. PLÖCHL und W. LOE beschriebenen Metasulfophenylamidoessigsäure (Ber. Chem. Ges. **18**. 1179), vorliege. Es ist nicht anzunehmen, daſs der Phenylrest wo anders, als an Stelle des Benzoylradikales der Hippursäure eingetreten ist, woraus dann folgt, daſs sich ein Phenylglycin (BEILSTEIN, Org. Ch., I. Aufl. 901) gebildet hat, das durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure in eine Sulfonsäure verwandelt wurde.

Für diese Annahme geben auch die Analysen der Salze Anhaltspunkte, welche teils für eine einbasische, teils für eine zweibasische Säure sprechen, und welche Verschiedenheit sich durch den sehr schwach saueren Charakter des Phenylglycins, das nicht im stande ist, Silber oder Quecksilberoxyd, wohl aber Kupferhydroxyd aufzulösen, erklärt. In der That spricht das Kupfersalz für eine zweibasische, das Silbersalz für eine einbasische Säure. Es bedingt also nur die Sulfogruppe den stark saueren Charakter des hier untersuchten Körpers. Die Konstitution könnte vielleicht durch die Formel $COOH—CH_2.NH(C_6H_4.SO_3H)$ ausgedrückt werden. Weitere Untersuchungen werden ergeben, inwieweit eine solche Annahme gerechtfertigt ist. Über die Stellung des Glykokollrestes, gegenüber der Sulfogruppe, ergab die Kalischmelze keinen Aufschluſs.

Um die Bildung einer Sulfosäure von vornherein auszuschlieſsen, wurde auch versucht, statt Schwefelsäure Salzsäure oder wässeriges Chlorzink anzuwenden, allein es erwiesen sich diese Reagenzien insofern nicht günstig, als dadurch bloſs Zerlegung in Glykokoll und Benzoesäure stattfindet und die angewendete Phenolmenge wieder zurück erhalten wird. (Monatsh. f. Chem. **6**. 523—30. [2.*] Juli. Czernowitz, Universitätslaborat.)

Georg Roll und **O. Hölz**, *Benzyläther bromierter Nitrophenole und ihr Verhalten bei der Reduktion.* Folgende Benzyläther wurden durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Salze der entsprechenden Bromnitrophenole erhalten:

Monobromorthonitrophenolbenzyläther, $C_6H_3(Br)^4(NO_2)^2(OCH_2C_6H_5)^1$
Dibromorthonitrophenolbenzyläther, $C_6H_2(Br)^6(Br)^4(NO_2)^2(OCH_2C_6H_5)^1$
Monobromparanitrophenolbenzyläther, $C_6H_3(Br)^2(NO_2)^4(OCH_2C_6H_5)^1$
Dibromparanitrophenolbenzyläther, $C_6H_2(Br)^6(Br)^2(NO_2)^4(OCH_2C_6H_5)^1$.

Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure wurden diese Benzyläther nicht nur vollkommen reduziert, sondern gleichzeitig auch verseift. Statt der erwarteten Amidobenzyläther erhielt man die entsprechenden Amidophenole. (Journ. pr. Chem. **32**. 56—61. Ende Juli. Darmstadt.)

K. Voigt, *Über Benzoinanilid und Derivate desselben.* Auf Veranlassung von E. v. MEYER hat Vf. die Einwirkung von Anilin auf Benzoin untersucht. Die Angabe SCHIFF's (LIEB. Ann. Suppl. **3**. 356), daſs durch Erhitzen von Benzoin mit Anilin im Rohre auf 200° eine Verbindung, $C_{26}H_{22}N_2$, entstehe, hat sich nicht bestätigt. Aus beiden Agenzien erhielt Vf. ein in gelblichen, bei 101° schmelzenden Nadeln krystallisierendes Produkt von der Zusammensetzung $C_{20}H_{17}NO$, welches als Benzoinanilid, $C_6H_5CO.CH(NHC_6H_5)C_6H_5$, aufzufassen ist. Salpetrige Säure erzeugt daraus in weingeistiger Lösung das Nitrosoderivat:

$$C_6H_5CO\,.\,CH[N(NO)C_6H_5]C_6H_5,$$

weiſse, bei 140° unter Zersetzung schmelzende Blättchen.

Bei Ausschluſs von Wasser entsteht eine andere Verbindung. Essigsäureanhydrid verwandelt Benzoinanilid in eine Acetverbindung (von 153° Schmelzp.). Versuche über die Einwirkung von Natriumamalgam auf ersteres, sowie über das Verhalten der Nitrosoverbindungen sind noch im Gange. (Journ. pr. Chem. **31**. 544. Juli. [Juni.] Leipzig.)

Adolf Senf, *Über Cyananilin und einige Abkömmlinge desselben.* Zur Aufklärung der noch nicht sicher festgestellten Konstitution des Cyananilins hat Vf. auf Veranlassung

von E. v. MEYER eine Reihe von Versuchen angestellt, über welche er vorläufig das Folgende mitteilt.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Eisessig gelöstes oder in Äther suspendiertes Cyananilin entsteht eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_{15}N_5O_5$, welche, für sich erhitzt oder mit Wasser gekocht, Isocyanphenyl abspaltet; in letzterem Falle wird aus der Lösung durch Natronlauge Cyananilin gefällt. Längeres Behandeln des letzteren mit salpetriger Säure bewirkt Bildung einer Verbindung, welche, mit Natronlauge gekocht, p-Nitroanilin liefert.

Isocyansaures Phenyl reagiert lebhaft auf Cyananilin unter Bildung von Diphenylharnstoff. Jodmethyl erzeugt daraus reichliche Mengen Dimethylanilinsalz. Mit der Einwirkung von Säurechloriden, resp. -anhydriden ist Vf. noch beschäftigt.

Die Frage, in welcher Weise die Fähigkeit von Derivaten des Anilins, sich mit Cyan zu vereinigen, beeinflufst wird, je nach der Natur der Substituenten und nach der Zahl der substituierten Wasserstoffatome, hat Vf. in Angriff genommen; es sei erwähnt, dafs sich *Bromanilin* noch mit Cyan verbindet, Di- und Tribromanilin aber nicht.

Das dem Cyananilin korrespondierende Cyanphenylhydrazin, $\left(\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\rangle N\Big)_2(CN)_2$, welches sich durch Einwirkung von Cyan auf alkoholisches Phenylhydrazin bildet, hat er ebenfalls näher zu untersuchen begonnen. (Journ. pr. Chem. **31**. Juli. [Juni.] Leipzig.)

Erdmann, *Über Methylthiophen aus Brenzweinsäure und seine Derivate.* Vf. berichtet über Untersuchungen, die von ihm in Gemeinschaft mit J. VOLHARD in Halle ausgeführt werden. Bei der synthetischen Darstellung des Thiophens aus Bernsteinsäure geht man zweckmäfsig vom Natriumsuccinat aus. Ganz analog wird aus Dreifachschwefelphosphor und brenzweinsaurem Natrium ein Methylthiophen erhalten, welches bei 113 bis 114° siedet, grofse Analogie mit dem Toluol zeigt, aber von dem von V. MEYER aus dem Teertoluol abgeschiedenen Thiotolen sich wesentlich durch den viel niedrigeren Schmelzpunkt seines Tribromderivates unterscheidet. Die Ausbeute an reinem, über Natrium destillierten Methylthiophen beträgt ungefähr 50 p. c. der theoretischen.

Dieser interessante Körper wird einer eingehenden Untersuchung unterworfen, von der zu hoffen ist, dafs sie etwas Licht auf die noch immer dunkle Konstitution der Thiophenderivate werfen wird. Scheinen doch hier ganz eigenartige Isomerien vorzuliegen, da in der Folge von V. MEYER ein neues Thiotolen dargestellt wurde, welches den beiden vorerwähnten Körpern isomer, aber von beiden mit Sicherheit verschieden ist.

Das Methylthiophen aus Brenzweinsäure liefert bei Oxydation eine *Thiophensäure*, die in kleinen, weifsen, glänzenden Nadeln krystallisiert und bei 135° schmilzt. Brom wirkt auf Methylthiophen äufserst energisch ein; es entsteht bei Bromüberschufs ein Tribrommethylthiophen, das aus Alkohol in langen, weifsen Nadeln krystallisiert, bei 34,3° schmilzt und dem höchst wahrscheinlich die Konstitution $C_4Br_3S.CH_3$ zukommt. Die Überführung desselben in eine Tribromthiophensäure durch direkte Oxydation ist nicht gelungen, läfst sich aber auf einem Umwege erreichen. Brom wirkt bei 100° weiter auf Tribrommethylthiophen ein unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Bildung von einem Tetrabrommethylthiophen, $C_4Br_3S.CH_2Br$, welches bei 68° schmilzt und durch konzentrierte Schwefelsäure karmoisinrot gefärbt wird. Bei höherer Temperatur oder längerer Einwirkung des Broms werden dagegen sämtliche sechs Wasserstoffatome des Methylthiophens durch Brom ersetzt; das Reaktionsprodukt spaltet beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure Bromwasserstoff ab, und es entsteht Tribromthiophensäure vom Schmelzp. 203°, die in feinen, gelblichen Nädelchen krystallisiert. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Strafsburg 1885. 186. Halle.)

Chastaing, *Über die Alkylderivate des Pilocarpins.* Die Methylderivate des Pilocarpins sind bereits dargestellt. Die vorliegenden Untersuchungen beziehen sich auf die Äthylderivate. Sie hatten hauptsächlich zum Zweck, Dialkylderivate zu erhalten und zwar sowohl durch Einwirkung von überschüssigem Äthylchlorid, Äthylbromid oder Äthyljodid auf Pilocarpin, als auch durch Erhitzen des zuerst erhaltenen Monoalkylderivates mit einem jener Äther. Unter diesen Bedingungen bilden sich trotzdem keine Dialkylderivate. Ebensowenig erhält man dieselben durch Erhitzen im geschlossenen Rohre, wobei die Substanzen früher zerstört werden, ehe sich die Alkylderivate bilden. Wenn man mit nicht vollständig getrockneten Substanzen arbeitet, so bildet sich eine kleine Menge Chlorhydrat, resp. Bromhydrat oder Jodhydrat des Pilocarpins.

Einwirkung von Äthyljodid. Das Äthylpilocarpinjodid bildet sich beim Erhitzen eines Gemenges von Pilocarpin und Äthyljodid am Rückflufskühler. Man destilliert den Äther ab und nimmt den Rückstand in absolutem Alkohol auf. Das so bereitete Jodid enthält noch überschüssiges Jod. Durch Abdampfen des Alkohols gesteht es zu einer rötlichen

Masse, in welcher sich lange nadelförmige Krystalle bilden. Dieser unreine Körper erweicht bei 35—40° und wird erst bei 80° vollständig flüssig. Man reinigt ihn durch Auflösen in Wasser und Filtrieren; auf dem Filter bleibt Jod zurück. Durch Schütteln mit Chloroform scheidet sich eine kleine Menge Produkt ab, welches das Chloroform gelb färbt, während das quaternäre Jodid in der wässerigen Lösung bleibt. Durch Abdampfen der letzteren unter Abschluſs von Licht, Luft und Wärme, durch wiederholtes Aufnehmen in absolutem Alkohol und Eindampfen erhält man eine aus klaren, farblosen Krystallen bestehende Masse von der Formel $C_{22}H_{16}N_2O_4.C_2H_5J$. Dieses Äthylpilocarpinjodid schmilzt bei 30°, ist in Chloroform unlöslich, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus einer wässerigen Lösung des Salzes wird das Jod weder durch Chlorwasserstoffsäure, noch durch Zusatz einiger Tropfen gewöhnlicher Salpetersäure abgeschieden, wohl aber durch einen einzigen Tropfen rauchender Salpetersäure sofort.

Einwirkung von Äthylbromid. Dasselbe wird ebenso dargestellt, wie das Jodid. Es enthält einige Verunreinigungen, welche durch Schütteln mit Chloroform nicht, wohl aber durch Tierkohle leicht beseitigt werden können. Das Salz krystallisiert viel schwieriger, als das Jodid, und ist sehr hygroskopisch. In wohl getrocknetem Zustande krystallisiert es bei 20°, wird bei 30° zu einer dicken Masse und bei 60° flüssig; ist es feucht, so schmilzt es bei 45—50°.

Isoamylderivate bilden sich schwieriger, als die entsprechenden Äthylderivate.

Einwirkung von Äthyljodid auf Monojodpilocarpin. Hierbei erhält man Monojodäthylpilocarpinjodid. Dasselbe entsteht auch, wenn man zu unreinem Äthylpilocarpinjodid (d. h. zu dem Produkte, welches durch unmittelbare Einwirkung von Äthyljodid auf Pilocarpin erhalten wird) Jod in alkoholischer Lösung setzt und damit mehrere Tage in Berührung läſst. Das überschüssige Jod scheidet man durch Verdampfen des Alkohols und Wiederaufnehmen mit Äther oder Chloroform bei Gegenwart von Wasser ab. Das Wasser nimmt das Alkyljodid auf, während das überschüssige Jod in dem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel bleibt.

Das Wasser wird im Vakuum bei Abschluſs von Licht verdampft; nimmt man mit absolutem Alkohol auf und verdampft unter denselben Bedingungen abermals, so erhält man sehr schöne Krystalle. Diese sind weiſs, farblos, werden im Lichte und an der Luft gelb und nehmen dann einen starken Jodgeruch an. (C. r. **101**. 507—8. [17.*] Aug.)

Edo Claassen, *Über Arbutin, den Bitterstoff der Preiſselbeeren* (Vaccinium Vitis Idaea.) In dem Amer. Journ. of Pharm. (Juli 1870) hat der Vf. die Existenz eines Bitterstoffes, *Vaccinin*, in den Blättern, resp. der ganzen Pflanze von Vaccinium Vitis Idaea angegeben und die Darstellung, sowie einige Eigenschaften desselben beschrieben. In neuester Zeit hat er indessen gefunden, daſs dieses sogen. Vaccinin mit dem Arbutin aus Arbutus Uva Ursi identisch ist. Es beweist dies durch eine vergleichende Zusammenstellung der Reaktionen. (Chem. N. **52**. 78. 14. Aug.)

P. Cazeneuve, *Neue Beobachtungen über die Chlorbromcampher. Darstellung von Camphinsäure.* Als Zusatz zu seinen früheren Mitteilnngen (S. 361 u. diese S.) berichtet der Vf. über folgende Thatsachen.

α-Monochlormonobromcampher. In einer geschlossenen Röhre wurden 1 Mol. Monochlorcampher und zwei Atome Brom fünf Stunden lang erhitzt. Beim Öffnen der Röhre entwich Bromwasserstoff und dabei erstarrte der Inhalt. Derselbe wurde mit warmem Wasser und zuletzt mit Zusatz von Alkali gewaschen, bis zum Verschwinden der Bromfarbe. Die teigige, etwas bräunliche Masse wurde dann mit kaltem, 80 prozentigen Alkohol gewaschen, welcher einen körnigen grauen Rückstand zurückliefs. Diesen trocknete man und setzte ihn einige Stunden dem Sonnenlichte aus, wodurch eine gefärbte fremde Beimengung unlöslich wurde. Durch mehrere Krystallisationen aus Alkohol erhielt man zuletzt prächtige farblose Nadeln. Werden dieselben sehr langsam aus Alkohol krystallisiert, so erhält man Krystalle in Form rechteckiger Blättchen. Dieselben schmelzen bei 98° und nicht, wie früher angegeben, bei 95—96°. Eine Spur von Verunreinigungen verändert den Siedepunkt. Dieses Derivat ist rechtsdrehend $[\alpha]_j = +78°$ in Chloroformlösung. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr löslich in warmem Alkohol und in Äther. Es läſst sich nicht unzersetzt destillieren, verändert sich beim Auflösen in Alkohol oder Äther nicht, ebenso wenig beim Kochen der alkalischen Lösung mit Silbernitrat; auch beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Silberacetat auf 120° bleibt es unverändert; endlich auch beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak.

Camphinsäure. Der vorstehend beschriebene Körper wird durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder Natron in alkalisches Bromid, Chlorid und Camphinsäure gespalten, welche mit dem Alkali verbunden bleibt. Die Flüssigkeit erleidet keine so tief gehende Zersetzung, wie bei Anwendung der β-Varietät. Dennoch bildet sich eine kleine

Menge einer harzigen Masse; die Zersetzung geschieht ohne Zweifel nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{14}ClBrO + 3KHO = C_{10}H_{15}KO_2 + H_2O + KBr + KCl + O.$$

Die Camphinsäure wurde in folgender Weise isoliert.

Man erhitzte am Rückflufskühler den Chlorbromcampher mit alkoholischem Kali mehrere Stunden lang, bis die Flüssigkeit sich auf Zusatz von destilliertem Wasser nicht mehr trübt. Die alkoholische, mit Wasser verdünnte Lösung wird dann mit Kohlensäure gesättigt, um das überschüssige Kali in Carbonat zu verwandeln. Hierauf dampfte man zur Trockne ab und nahm mit absolutem Alkohol auf, welcher Kaliumcarbonat, Bromkalium und Chlorkalium zurückliefs. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit Schwefelsäure versetzt, wodurch ein Gemenge von Harz und Camphinsäure ausfiel. Man schüttelte mit Äther, welcher das Harz und die Säure löste. Die ätherische Lösung ihrerseits wurde mit überschüssigem Barytwasser geschüttelt, welche nur die Camphinsäure und das Harz in der ätherischen Lösung zurückliefs. Der überschüssige Baryt endlich wurde durch Kohlensäure beseitigt. Das in der farblosen Flüssigkeit vorhandene Bariumcamphinat bildete nach dem Abdampfen eine unkrystallinische harzige Masse. Es zersetzt sich wechselseitig mit Kupfer-, Eisen-, Blei-, Zink- und Silbersalzen. Das Kupfersalz ist hellblau, das Eisensalz erinnert durch seine Farbe an Eisenbenzoat, die anderen Salze sind weifs. Das Silbersalz verändert sich rasch im Lichte, die Analyse ergab die Formel $C_{10}H_{15}AgO_2$.

Wird die Camphinsäure aus der Lösung ihres Barytsalzes durch eine Säure abgeschieden, so bildet sie an der Oberfläche der Lösung kleine Tröpfchen, welche schwerer als Wasser sind und beim Umschütteln zu Boden sinken. Werden diese Tröpfchen in Alkohol gelöst und der Alkohol wieder verdampft, so bilden sie einen farblosen Firnis, welcher bald in Form von Arboreszenzen oder kleinen Schüppchen krystallisiert. Diese Krystalle sind weich, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und Chloroform löslich. Sie reagieren sauer und zersetzen die Carbonate.

Die allgemeinen Eigenschaften, sowie die Analyse des Silbersalzes lassen annehmen, dafs diese Säure mit der von BERTHELOT durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Campher, oder von MONTGOLFIER durch die direkte Oxydation des Natriumcamphers dargestellten Camphinsäure identisch ist. Zwar beschrieb MONTGOLFIER das Kupfercamphinat als ein schönes grünes Salz, welches sich mit derselben Farbe in Alkohol löst, während das vom Vf. dargestellte Kupfersalz, wie BERTHELOT erwähnt, hellblau ist und eine ebenso gefärbte alkoholische Lösung giebt.

Trotzdem nimmt der Vf. vorläufig die Identität der beiden Säuren an, da sie in mehreren Eigenschaften übereinstimmen. Die Camphinsäure von BERTHELOT und MONTGOLFIER ist klebrig und mehr oder weniger gefärbt. Vielleicht deutet dies auf eine beginnende Veränderung hin, wodurch sich die Differenzen erklären werden.

β - Monochlormonobromcampher. Der Vf. erhitzte 1 Mol. Monochlorcampher mit 2 Atomen Brom in einer geschlossenen Röhre eine Stunde lang auf 100°. Die rötliche Flüssigkeit wurde mit warmem Wasser, zuletzt unter Zusatz von soviel Alkali gewaschen, dafs alles freie Brom beseitigt wurde. Es blieb dann eine grünlichgelbe Lösung zurück, welche beim Waschen mit kaltem Wasser erstarrte. Man komprimierte den ausgeschiedenen Körper zwischen Fliefspapier, um eine halbflüssige Substanz zu beseitigen, von der eine Spur die Krystallisation verhinderte. Nach wiederholtem Auspressen und Auflösen in Alkohol und Abdampfen erhielt man harte, gläuzende Krystalle, welche indes bald ihren Glanz verlieren und bei Temperaturänderungen opak werden; werden diese Krystalle in reinem Äther gelöst, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten dieselben Krystalle von aufserordentlicher Gröfse; nach 48 Stunden konnte der Vf. auf diese Weise einen Krystall von $12^1/_2$ g Gewicht darstellen.

Die Messung ergab, dafs die Krystalle dem orthorhombischen Systeme angehören. Im Originale befinden sich die Details der von JULES MOREL ausgeführten Messungen. Die aus Äther erhaltenen Krystalle sind oft etwas gelblich, weil sich die ätherische Lösung selbst bei Abschlufs von Licht rasch verändert. Es bildet sich dabei Bromwasserstoffsäure und ein flüssiger, gelblicher, klebriger, unkrystallisierbarer, in Wasser und Alkalilösung unlöslicher, in Alkohol und Äther löslicher Körper. Diese Zersetzung scheint indessen begrenzt zu sein. Es stellt sich bald eine Art Gleichgewicht her. Auch im Alkohol findet eine solche Zersetzung statt, jedoch viel langsamer.

Die Veränderlichkeit des β-Chlorbromcamphers in indifferenten Lösungsmitteln giebt im Vergleiche mit der Beständigkeit der α-Varietät unter den gleichen Bedingungen ein unterscheidendes Merkmal beider ab.

Der Vf. hat schon früher mitgeteilt, dafs der Bromnitrocampher in Alkohol und

Äther selbst bei Abschluſs von Licht eine Veränderung erleidet, während sich gleichfalls Bromwasserstoff und eine gelbe harzige Substanz bildet (**84**).

Die groſsen, aus Äther erhaltenen orthorhombischen Krystalle der β-Varietät besitzen noch eine andere Eigentümlichkeit. Mitunter enthalten sie Einschlüsse von Äther und Luft, jedenfalls infolge der raschen Krystallisation. Sie spalten sich bei der geringsten Temperaturveränderung. Hält man sie zwischen den Fingern, so hört man ein Knistern, während sich im Innern der Krystalle mehr oder weniger groſse Risse bilden.

Der β-Chlorbromcampher schmilzt bei 51,5° und nicht bei 50°, wie früher angegeben wurde. Seine alkoholische Lösung ist rechtsdrehend, $[\alpha]_J = +51°$. Er ist unlöslich in Wasser und etwas löslicher in kaltem Alkohol, als die α-Varietät; sehr leicht löslich in Äther. Die ätherische Lösung erleidet, wie erwähnt, im Licht eine Veränderung. In Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin löst er sich ebenfalls leicht. Er läſst sich nicht unzersetzt destillieren. Mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat gekocht, zersetzt er sich unter Bildung von Silberbromid; auch durch Silberacetat und Kaliumacetat wird er nach längerem Kochen zersetzt. Alle diese Zersetzungen verlaufen langsam. Alkoholisches Kali bewirkt eine tief greifende Zersetzung unter Bildung von schwarzen, unkrystallisierbaren Produkten; die α-Varietät erleidet unter gleichen Umständen eine regelmäſsigere Spaltung.

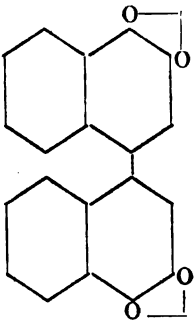
Die Isomerie der beiden disubstituierten Derivate scheint durch die Gesamtheit ihres physikalischen und chemischen Verhaltens hiernach erwiesen. (Bull. Paris **44**. 115 bis 120. 5 August.)

Otto Korn, *Über Abkömmlinge der Naphtochinone.* Das zu den ersten Versuchen dienende β-Dinaphtyldichinon wurde nach der Methode von STENHOUSE und GROVES gewonnen; später stellte es Vf. so dar, daſs das nach der von LIEBERMANN und JACOBSON gegebenen Vorschrift durch Behandlung von β-Naphtochinon mit einer siedenden konzentrierten Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure erhaltene Dinaphtyldihydrochinon in Eisessig gelöst und in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 eingetragen wurde. Während des Erkaltens schied sich das β-Dinaphtyldichinon in roten glänzenden Blättchen ab. Erwärmt man dieses mit Anilin und wenig Alkohol bis zum Kochen, so erhält man das *β-Dinaphtyldichinontetranilid*, $C_{20}H_8\begin{cases}(NHC_6H_5)_2\\O_2\\(N.C_6H_5)_2\end{cases}$, in dunkelroten, metallisch glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 248—250°. Das salzsaure Salz, $C_{44}H_{30}N_4O_2.2HCl$, entsteht beim Lösen des Anilids in Salzsäure vom spec. Gew. 1,19. Neben dem Tetranilid entstand bei obiger Reaktion das schon von ZINCKE (**82**. 361) beschriebene β-Naphtochinondianilid (Schmelzpunkt 178—180°). Die Entstehung des letzteren Körpers erklärt sich aus der bei dieser Reaktion eintretenden Bildung von β-Naphtohydrochinon, welches, nachdem es wieder zu β-Naphtochinon oxydiert ist, mit dem überschüssigen Anilin β-Naphtochinondianilid bildet.

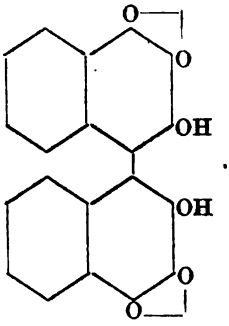
Zur Charakterisierung des β-Naphtohydrochinons, des β-Dinaphtyldihydrochinons und des α-Naphtohydrochinons, welche sich schon durch ihr Verhalten zur Salpetersäure unterscheiden lassen, wurden die Acetyläther nach der von LIEBERMANN und HÖRMANN angegebenen Acetylierungsmethode hergestellt (**78**. 710). Das *Tetracetyl-β-Dinaphtyldihydrochinon* krystallisiert aus Eisessig in seidenartig glänzenden Nadeln, welche bei 165 bis 166° unter Zersetzung schmelzen. Das *Diacetyl-β-Naphtohydrochinon* schmilzt bei 104—106° und das *Diacetyl-α-Naphtohydrochinon* bei 128—130°.

Um die Abkunft des β-Dinaphtyldichinons vom Dinaphtyl festzustellen, wurde das Dichinon mit Zinkstaub bei ganz schwacher Rotglut erhitzt, wobei sich neben etwas Naphtalin das bei 154° schmelzende α-α-Dinaphtyl bildete.

Zur Erkennung des Ortes, wo die beiden Naphtalinkerne zusammenhängen, sollte das β-Dinaphtyldichinon mittels einer Lösung von Kaliumpermanganat oxydiert werden, wobei zunächst der Einfluſs der hierzu nötigen Natronlauge auf das Dichinon bei Luftzutritt untersucht wurde. Das β-Dinaphtyldichinon löst sich in verdünnten Alkalien allmählich mit schön grüner Farbe, die aber bei längerem Stehen an der Luft in braunrot übergeht. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure das *Dioxy-β-Dinaphtyldichinon* als hellgelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 245—250° heraus. Bei der nunmehr ausgeführten Oxydation des β-Dinaphtyldichinons mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entstand die Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6$ (ADOR, **72**. 774). Hieraus ergiebt sich für das β-Dinaphtyldichinon folgende Konstitution:



β-Dinaphtyldichinon



Dioxy-β-Dinaphtyldichinon.

Um zu sehen, ob auch α-Naphtochinon beim Reduzieren mit Zinnchlorür und Salzsäure ein Dihydrochinon liefere, wurde diese von LIEBERMANN angegebene Reaktion von neuem untersucht. Es entstand jedoch dabei das von GROVES beschriebene α-Naphtohydrochinon. Dagegen bildet sich bei Umwandlung von α-Naphtochinon in Hydrochinon mittels starker Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor, nach einer privaten Mitteilung des Herrn LIEBERMANN, gleichzeitig eine äuſserst schwer lösliche Verbindung, welche ausschlieſslich bei längerer Einwirkung der Jodwasserstoffsäure entsteht, und welche derselbe für das α-Dinaphtyldihydrochinon zu halten geneigt ist. Da diese Verbindung nicht genügend rein erhalten werden konnte, beschränkte sich Vf. darauf, ihr Verhalten gegen einige Reagenzien festzustellen, und zwar zunächst ihre Abkunft vom Dinaphtyl durch Destillation über Zinkstaub zu konstatieren. Hierbei wurde das bei 187° schmelzende β-β-Dinaphtyl erhalten, wodurch es sehr wahrscheinlich wird, daſs die schwer lösliche Verbindung wirklich das α-Dinaphtodihydrochinon ist. Bei der Acetylierung dieser schwer löslichen Verbindung mittels Essigsäureanhydrids und entwässertem Natriumacetat wurde ein Körper gefunden, dessen Analyse auf eine Verbindung paſst, welche 2 Mol. Wasser weniger als das tetracetylierte α-Dinaphtyldihydrochinon, also die Formel $C_{28}H_{18}O_6 = C_{20}H_{10}(OCH_3.CO)_4 - H_2O$ besitzt. Bei dem Versuche, den schwerlöslichen Körper (aus α-Naphtochinon und JH) auf analoge Weise wie das β-Dinaphtyldihydrochinon durch rauchende Salpetersäure nach der von STENHOUSE und GROVES angegebenen Methode in das α-Dinaphtyldichinon überzuführen, bildete sich ein stickstoffhaltiger Körper in roten mikroskopischen Krystallen, dessen Zusammensetzung $[C_{20}H_9NO_2O_4]$ auf ein Nitroderivat des α-Dichinons stimmt, und welcher bei 210° schmilzt.

Um zu erfahren, ob das Nitro-β-Naphtochinon, $C_{10}H_5\begin{cases}NO_2\\ -O\\ O\end{cases}\begin{matrix}(\beta)\\(\alpha)\end{matrix}$, durch Reduktion in dasselbe Amidooxynaphtol übergeht, welches GRAEBE und LUDWIG aus dem Diimidonaphtol erhalten hatten, wurde das Nitro-β-Naphtochinon mit dem drei bis vierfachen Gewichte Zinnchlorür gemischt, mit Salzsäure zu einem Brei angerührt und erwärmt. Alsbald verschwand die rote Farbe der Verbindung, die Masse färbte sich dunkelgrün, und unter stürmischer Gasentwicklung vollendete sich die Reaktion. Die nach dem Entfernen des Zinns verbleibenden tafelartigen Krystalle bräunten sich an der Luft und besaſsen die Zusammensetzung des Chlorhydrates des *Amidodioxynaphtalins*, $C_{10}H_5\begin{cases}NH_2\\ -OH\\ OH\end{cases}\begin{matrix}(\beta).HCl.\\(\alpha)\end{matrix}$ Diese Verbindung ist isomer mit dem von GRAEBE und LUDWIG dargestellten Amidooxynaphtolchlorhydrat; die beiden Isomeren unterscheiden sich namentlich in ihrem Verhalten zu Ammoniak, mit welchem das GRAEBE-LUDWIG'sche Salz bei Luftzutritt sofort das glänzende orangegelbe, später kantharidengrüne und Nadeln bildende Oximidonaphtol giebt, während bei gleicher Behandlung des durch Reduktion aus Nitro-β-Naphtochinon erhaltenen Körpers eine gelbe Base gefällt wird, welche an der Luft grüne Häute bildet, die allmählich in ein blaues zu Boden fallendes Pulver übergehen. Die neue Verbindung reduziert Silberlösung schon in der Kälte energisch und giebt mit Eisenchlorid einen schwarzblauen Niederschlag.

Wird Nitro-β-Naphtochinon mit einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure in der Kälte geschüttelt, so löst es sich klar auf, und beim Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade scheiden sich prächtig rote, filzige Nadeln aus, welche dieselbe prozentische Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial besitzen, in ihrem

Aussehen und Eigenschaften sich aber von diesem unterscheiden. Läfst man zwei bis drei Moleküle Anilin auf eine konzentrierte siedende Lösung von Nitro-β-Naphtochinon in Alkohol wirken, so entstehen rote glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 253°, welche sich durch ihre Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln auszeichnen. Die Analyse stimmt auf *Nitro-β-Naphtochinonanilid*, $C_{10}H_4\begin{cases}O\\OH\\NO_2\\N.C_6H_5\end{cases}$. Neben diesem Anilid wurde ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslicher Körper vom Schmelzpunkt 183 bis 185° erhalten; die durch die Elementaranalyse ermittelten Prozentzahlen führten zu keinem Resultate. Durch vorsichtiges Behandeln des Nitro-β-Naphtochinons mit Alkohol gelang es, ein Zersetzungsprodukt in gelben glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 101° zu erhalten; die Analyse ergab nahezu auf das Nitro-β-Naphtohydrochinon stimmende Zahlen. (Inaug. Dissertat. 15. April 1885. Laboratorium der technischen Hochschule. Berlin.)

A. Dogiel, *Einiges über die Eiweifskörper der Frauen- und der Kuhmilch.* Vf. prüfte zunächst die zur Bestimmung des Peptongehaltes in der Milch vorgeschlagenen Verfahren (HOFMEISTER, **78.** 635, SCHMIDT-MÜLHEIM, **83.** 246), indem er die Gröfse des Verlustes von Pepton bestimmte, welche man erleidet, wenn man Pepton in kleiner Menge Milch oder Wasser hinzugesetzt hat. Aus der Mischung von (40 ccm) Milch mit Pepton wurden die übrigen Eiweifssubstanzen mittels Eisenchlorid nach bekannter Methode entfernt; die Fällung galt als gelungen, wenn eine kleine Probe der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit beim Überschichten mit Ferrocyanwasserstoff keine Trübung mehr erkennen liefs. Flüssigkeit samt Niederschlag wurden darauf ohne Verlust in einen Mafscylinder gebracht, bis zu einem bestimmten Volum (190—250 ccm) aufgefüllt und unter häufigem Schütteln sechzehn bis zwanzig Stunden stehen gelassen. Dann wurde filtriert und vom Filtrate ein bestimmtes Volum (40 ccm) für die Peptonbestimmung abgemessen. Die letztere geschah auf kolorimetrischem Wege mittels einer auf das Doppelte verdünnten FEHLING'schen Lösung. Da aber dieses Reagens in dem Milchfiltrat einen Niederschlag von Magnesiahydrat erzeugte, so wurde aus dem (40 ccm) Filtrat die Magnesia durch gleichzeitigen Zusatz von Natriumhydrat uud -phosphat entfernt, das Volum der Mischung auf 55 ccm gebracht und filtriert. Die Volumänderung wurde selbstverständlich bei der Berechnung des Peptons berücksichtigt. Der Peptongehalt der Vergleichslösung war, annäherungsweise, polarimetrisch bestimmt worden. Da das Milchfiltrat eine leicht gelbliche Färbung besafs und dadurch ziemlich stark von der Vergleichslösung abstach, wurde, nach dem Vorgange HOFMEISTER's, hinter das die reine Peptonlösung enthaltende Glaskästchen ein ebensolches Kästchen mit Wasser gestellt, welchem so viel Harn zugesetzt war, dafs beide Lösungen im durchfallenden Lichte die gleiche Färbung besafsen. Manchmal wurde zur Korrektion aufser Harn noch eine geringe Menge Pikrinsäure oder Lackmuslösung beigefügt.

Die Versuche ergaben, dafs der Verlust an Pepton unabhängig ist von der Menge des der Milch zugesetzten Peptons; er betrug unter der Voraussetzung, dafs die Milch kein Pepton enthält, im Mittel (von 19 Analysen) 0,0053 g, oder für je 100 ccm Endflüssigkeit waren im Mittel 0,0024 g Pepton verloren gegangen. Als eine Peptonlösung in Wasser der gleichen Behandlung mit Eisenchlorid u. s. f. unterworfen wurde, wie die Lösung von Pepton in Milch, ergab sich gleichfalls ein Peptonverlust, welcher sogar die höchsten Werte der bei der Milch zum Vorschein gekommenen Verluste überstieg. Dafs dieser Peptonverlust hauptsächlich dadurch bedingt wird, dafs ein Teil des Peptons vom Niederschlag zurückgehalten wird, ergiebt sich schon daraus, dafs man die Verluste bedeutend herabmindern kann, wenn man den Eisenoxydniederschlag nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit noch mit Wasser auskocht. Auch hat die Menge der verarbeiteten Milch keinen Einfluſs auf den Peptonverlust.

Da das der Milch zugesetzte Pepton bei seiner Wiedergewinnung keinen merklichen Zuwachs erfährt, so läfst sich schon hieraus der Schluſs ziehen, dafs in der Milch Pepton entweder gar nicht oder im günstigsten Falle nur in Spuren vorhanden sein könne. Direkte Versuche mit Kuh- und Frauenmilch ergaben nun, dafs die Milch kein Pepton enthält oder wenn dennoch, in so geringen Spuren, dafs es sich dem Nachweise entzieht. Bei diesen letzten Versuchen wurden etwa im Filtrate noch befindliche Eiweifsstoffe durch Phorphorwolframsäure vom Pepton getrennt (vgl. SCHMIDT-MÜLHEIM l. c.). Die Substanz, welche SCHMIDT-MÜLHEIM bei seinen Untersuchungen über Milch als Pepton angesehen hat, kann nur ein Rest der gewöhnlichen Eiweifskörper der Milch gewesen sein.

Bei einer Vergleichung der Caseïne der Frauen- und Kuhmilch stellte es sich heraus, dafs der als Caseïn bezeichnete Eiweifskörper der Frauenmilch nicht blofs wirklich

ein Caseïn ist, sondern daſs auch die beiden Caseïne einander mindestens so nahe stehen, wie Eiweiſssubstanzen derselben Gattung, z. B. wie die Albumine.

Die Frauenmilch liefert, unter den nämlichen Bedingungen wie die Kuhmilch verdaut, ein stärker drehendes Verdauungsprodukt wie diese. Es läſst sich wohl denken, daſs die Differenz in der Drehung der Verdauungsprodukte durch das Laktoalbumin, welches vom Serumalbumin verschieden ist (vergl. SEBELIEN. **85.** 627) veranlaſst wird. Aus den Versuchen aber auf eine leichtere Verdaulichkeit der Frauenmilch zu schlieſsen, wäre nur dann zulässig, wenn erwiesen wäre, daſs alle Eiweiſskörper der Milch Pepton von demselben Drehungskoeffizienten lieferten. Enthielte die Frauenmilch gegenüber der Kuhmilch verhältnismäſsig mehr von einem Eiweiſskörper, der ein stark drehendes Pepton giebt, so lieſse sich der Unterschied in der Drehung der Peptone beider Milcharten begreiflicher Weise auch ohne die Annahme einer leichteren Verdaulichkeit der Frauenmilch erklären. (Ztschr. physiol. Chem. **9.** 591—615 [30. Juni.] 25. Juli. Medizin.-Chem. Laborat. der deutschen Universität. Prag.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

E. Duclaux, *Einfluſs des Sonnenlichtes auf die Vitalität der Mikroben.* Bei seinen früheren Untersuchungen über den Einfluſs des Sonnenlichtes auf Mikroben (S. 166) hat der Vf. die Coccen ganz bei seite gelassen, weil ihm bis dahin noch eine genaue Kenntnis der Ernährungsweise derselben fehlte. Seitdem hat er sechs verschiedene Mikrococcenarten pathogener Natur näher untersucht und ihr Verhalten im Sonnenlichte studiert. Ohne auf die Einzelheiten dieser Arbeit einzugehen, sei hier folgendes bemerkt.

Alle untersuchten Arten haben untereinander groſse morphologische und physiologische Ähnlichkeit, zeigen aber trotzdem Unterschiede in ihrer Natur. Die Einwirkung des Lichtes auf die Lebensfunktionen derselben ist verschieden, je nachdem die Coccen alt oder jung sind, je nachdem sie trocken oder in einer Kulturflüssigkeit aufbewahrt wurden. Auch variiert sie mit der Jahreszeit. In bezug auf letzteren Punkt hat der Vf. versucht, den Einfluſs des Lichtes von dem der Wärme zu trennen, indem er dafür sorgte, daſs die Temperatur immer zwischen 30 und 40° erhalten blieb. Ohne besondere Vorsichtsmaſsregeln anzuwenden, steigt die Temperatur durch Insolation mitunter viel höher. Die Grenzen der Vitalität, welche der Vf. durch seine Versuche festgestellt hatte, sind also äuſserste Grenzen, während sie in der Natur viel enger gezogen sind.

Sieht man von minder wichtigen Dingen ab, so lassen sich die Resultate kurz in folgende Sätze zusammenfassen.

Kulturen der jungen Mikrococcen in Kalbfleischbrühe, welche in der Dunkelheit oder im zerstreuten Tageslichte länger als ein Jahr lebten, widerstanden im schwachen und intermittierenden Sonnenlichte des Frühlings zwischen dem 4. Mai und 13. Juli nicht länger als 40 Tage. Im Juli genügt eine vierzehntägige Bestrahlung, um sie zu töten, und eine noch kürzere Zeit, um sie zu schwächen und ihnen jede Wirkung auf den tierischen Organismus zu entziehen.

Noch geringer ist die Vitalität, wenn die Mikroben trocken aufbewahrt werden, da innerhalb eines Ballons, in welchem ein Tropfen Nährflüssigkeit verdampft war, mehrere pathogene Mikrococcen, welche in dieser Weise aufbewahrt wurden, noch fünf bis sechs Monate lang im Dunkeln eine volle Lebensthätigkeit zeigten und in der Sonne vom 26. Mai bis 3. Juli untergingen. Im Juli reichen dazu zwei bis drei Tage aus, und ähnlich verhielten sich auch die übrigen Coccen.

Kein einziger widerstand im August länger als drei Tage in einem nach Süden gelegenen Fenster, wo die Sonne nur vier Stunden, von 9—1 Uhr darauf schien, und die Temperatur nicht über 39° stieg.

Diese Zahlen sind weit geringer, als die für die Bacillen gefundenen und rühren wahrscheinlich daher, daſs die Dauersporen der Coccen, wenn sie überhaupt existieren, selten und bis jetzt noch unbekannt sind. Wie dem auch sei, so ist es jedenfalls interessant, zu konstatieren, daſs einige Stunden der Insolation genügen, um die Mikrococcen, welche zu den gefährlichsten und verbreitetsten Mikroben gehören, zuerst zu schwächen und dann zu töten. Hieraus erklärt es sich vielleicht auch, daſs in der Luft die meisten Keime dieser Wesen tot sind, und daſs infolgedessen viele epidemische Krankheiten trotz der Luftströmungen auf ihren Ursprungsort beschränkt bleiben, indem die durch die Luft verbreiteten Keime infolge der Sonnenbestrahlung in einem so geschwächten Zu-

stande nach anderen Gegenden gelangen, dafs sie ihre gefährliche Wirkung verloren haben, dafs dagegen andererseits mit Kleidungsstücken, durch Warenballen und in den dunklen Räumen der Schiffe dieselben Mikroben als Krankheitsursache weiterhin verbreitet werden können. (C. r. **101**. 395—98. [3.*] August.)

H. Leplay, *Über die elektive Gärung des Invertzuckers.* Nach BOURQUELOT (S. 531 und 682), und MAUMENÉ (S. 569) ist dieser von DUBRUNFAUT eingeführte Ausdruck zu verwerfen, weil die Hefe keiner Zuckerart den Vorzug giebt.

Der Vf. hatte Gelegenheit, den Versuch von DUBRUNFAUT über die elektive Gärung des Invertzuckers mehrmals zu wiederholen und ist dabei immer zu denselben Resultaten gekommen wie DUBRUNFAUT, nämlich: „dafs der Zucker, welcher zuerst verschwindet, ein optisch neutraler ist, dagegen der zuletzt verschwindende ein stark links drehender Zucker ist."

Wie soll man sich dieses widersprechende Resultat erklären?

Wenn man die Versuche von BOURQUELOT aufmerksam prüft, so erkennt man, dafs sie nicht unter den dieser Art Gärungen eigentümlichen Bedingungen, wie sie DUBRUNFAUT angegeben hat, ausgeführt worden sind. BOURQUELOT hat mit einem Gemenge von Lävulose und Maltose gearbeitet. Nun aber sagt DUBRUNFAUT in seiner Mitteilung über die elektive Gärung:

„Die alkoholische Gärung von Zuckergemengen scheint keine analytischen Reaktionen hervorzubringen: die Umwandlungen erstrecken sich auf die einzelnen Zuckerarten des Gemenges so, als wären diese für sich da, ohne Wahl und ohne Vorzug, und die Mengen der beiden Zucker, welche sich in den verschiedenen Perioden der Gärung zersetzen, behalten untereinander das gleiche Verhältnis, nämlich das des Gemenges selbst."

Was den von MAUMENÉ angeführten Versuch von SOUBEIRAN betrifft, so setzte derselbe eine Invertzuckerlösung von 1,150 spez. Gewicht bei 21° zur Gärung an; diese besafs vor der Gärung eine Linksdrehung von 18° bis 21° C. Nach zwölfstündiger Gärung betrug die Linksdrehung 19°, nach 24 stündiger 20,5°; nach 46 stündiger 22°; nach 71 stündiger 23°; nach 116 stündiger 25°. Aus diesen Versuchen schliefst SOUBEIRAN, dafs das Verhalten des gärenden Invertzuckers ein anderes sei, als DUBRUNFAUT angegeben hat.

Das Drehungsvermögen der Flüssigkeit ist nicht längere Zeit hindurch konstant geblieben, sondern zeigt alsbald eine Zunahme nach links.

Hiergegen wendet der Vf. folgendes ein.

Beachtet man, dafs die anfängliche Linksdrehung der von SOUBEIRAN angewendeten Zuckerlösung vom spez. Gewichte 1,150 bei 21° nur 18° betrug, so wird man finden, dafs, wenn die Inversion des Zuckers vollständig gewesen wäre, die Drehung unter den genannten Umständen 29° nach links hätte betragen müssen. Nun ist bekannt, dafs die Bierhefe den Rohrzucker vollständig in Invertzucker umwandelt; die erste Wirkung der Hefe wird also bei dem Versuche von SOUBEIRAN darin bestanden haben, die Inversion des Zuckers zu vollenden.

Hieraus erklärt sich die sofortige Zunahme der Linksdrehung im Anfange des Versuches. Dasselbe gilt für den von MAUMENÉ angegebenen Versuch, bei welchem die Linksdrehung in $2^1/_2$ Stunden von 18 auf 23° steigt.

Der Vf. teilt folgenden, von ihm ausgeführten Versuch über die elektive Gärung des Invertzuckers mit.

Die Menge des dazu benutzten Invertzuckers war durch Titrieren mit Kupferlösung bestimmt worden, der durch Gärung verschwundene Zucker, sowie der zurückgebliebene, wurde zu verschiedenen Zeiten nach derselben Methode bestimmt und auf 100 g bezogen; zugleich beobachtete man die Änderungen in den Drehungsverhältnissen.

(Siehe Tabelle umstehend.)

Zeit in Stunden und Minuten seit Beginn der Gärung	Grade der gärenden Flüssigkeit nach BAUMÉ	Drehung nach links bei 14° C.	Invertzucker mit Kupferlösung bestimmt	Invertzucker, verschwunden zwischen je zwei Versuchen	Drehung des zwischen zwei Versuchen verschwundenen Zuckers	Drehung (bezogen auf 100 g Rohrzucker per Liter, Lösung umgewandelt in Invertzucker)	
						des verschwund. Zuckers	d. zurückgebliebenen Zuckers
Beginn	6,8	25,2	13,15	0,00	—	—	19,16
Nach 2 St. 30 M.	6,8	25,2	13,15	0,00	—	—	19,16
„ 5 „	6,8	25,4	13,15	0,00	—	—	19,32
„ 21 „	6,7	27,2	12,52	0,63	0,00	0,00	21,72
„ 27 „	6,1	28,2	11,08	1,44	0,00	0,00	23,00
„ 44 „	4,3	28,8	8,40	2,65	0,00	0,00	26,80
„ 60 „	3,7	27,4	7,87	0,53	1,40	26,4	34,80
„ 75 „	1,8	21,9	3,99	3,88	5,50	14,2	54,80
„ 81 „	1,2	19,2	3,04	0,95	2,70	28,4	63,10
„ 95 „	0,4	—	1,79	—	—	—	—
„ 113 „	unter 0	5,0	0,60	2,44	14,20	58,0	83,30

Im Beginne des Versuches betrug die Drehung, bezogen auf eine Lösung von 100 g Rohrzucker per Liter, umgewandelt in Invertzucker: 19,16° nach links; wenn aller in dieser Lösung enthaltener Zucker invertiert gewesen wäre, so würde die Drehung 23° betragen haben. Der erste Effekt der Bierhefe auf die Lösung bestand demnach darin, die Inversion zu vollenden, und infolge dessen stieg die Drehung bis auf 23°, was stets bei einer unvollkommenen Inversion durch Säuren der Fall war. Dieser Punkt war erst nach 27 Stunden erreicht; bis dahin waren von 13,15 g Zucker nur 2,07 g verschwunden, und dieser besafs offenbar, wie aus der fünften und sechsten Kolumne hervorgeht, keine Rotation. Die 2,65 g Zucker, welche in den folgenden sieben Tagen verschwanden, besafsen ebenfalls keine Rotation. Im ganzen waren also mehr als 35 p. c. Zucker aus der Lösung verschwunden, ohne dafs dadurch die Linksdrehung der gärenden Flüssigkeit modifiziert worden wäre.

Die Wirkung der elektiven Gärung auf den Invertzucker gelangt dnrch die Prüfung der Rotation des nach jedem Versuche in der Flüssigkeit zurückbleibenden Zuckers noch mehr zur Evidenz. Von dem Moment an, wo die Inversion durch die Bierhefe vollendet ist, steigt die Linksdrehung des zurückbleibenden Zuckers ohne Unterlafs, zuerst von 23 auf 26,8°, dann auf 34,8, 54,8, 63,1, und gegen das Ende bis 83,3°.

Die allgemeine Schlufsfolgerung, welche der Vf. aus diesem Versuche ableitet, ist die, dafs die elektive Alkoholgärung, wie sie DUBRUNFAUT bekannt gemacht hat, existiert, obgleich eine Erklärung derselben zur Zeit nicht gegeben werden kann. (C. r. **101.** 479 bis 482. [17.*] August.)

Aimé Girard, *Über die Brotgärung.* Die Umwandlung des Mehles in Brot ist sicherlich das Resultat verchiedener chemischer Reaktionen. Die neueren Untersuchungen von CHICANDARD, MARCANO, MOUSSETTE, BOUTROUX etc., sowie die, welche gegenwärtig noch von BALLAND ausgeführt werden, liefern interessante Beiträge hierzu. Der Vf. beabsichtigte durch seine Untersuchungen nur die Frage zu erörtern, ob der Hauptvorgang bei der Brotgärung, nämlich das Aufgehen des Teiges, wie MALOUIN 1760 angegeben hat, das Resultat einer alkoholischen Gärung ist, oder ob diese Erklärung, wie sich aus den neueren Untersuchungen ergiebt, zurückgewiefsen werden mufs.

Untersucht man unter dem Mikroskop eine dünne Membran, welche die Poren im Brotteig auskleiden, so erkennt man darin zuerst keine Spur von Organisation; befeuchtet man die Membran aber und reibt sie gelinde, so lösen sich dünne Häutchen los, welche durch Jod braun gefärbt werden; dies sind Fragmente von Kleber; andererseits findet man unregelmäfsige, aufgeblasene und gefaltete Körner, welche durch Jod blaugefärbt werden; dies sind Flöckchen von Stärkekleister. Digeriert man eine solche Membran bei 50° mit Malzaufgufs, so verschwinden die Kleisterflocken und es bleibt auf dem Objektträger nur ein zusammenhängendes Blättchen von äufserster Feinheit übrig, welches durch Jod braun gefärbt wird. Dies ist ein Kleberhäutchen.

Die physikalische Konstitution des Teiges ist hierdurch genau festgestellt. Läfst man gewisse Nebenumstände, die indes nicht ohne Einfluſs sind, unberücksichtigt, so erscheint der Brotteig als eine schwammige Masse, deren Höhlungen mit Klebermembran ausgekleidet sind. In diese sind Stärkekörnchen eingeknetet, die sich beim Backen in Kleister verwandeln.

Um die Reaktion beim Aufgehen des Teiges zu erforschen, hat der Vf. die sich dabei entwickelnden Mengen von Kohlensäure und Alkohol bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden aus frischem, aus Sauerteig oder Hefe bereitetem Teige kleine Brote geformt, welche man einige Zeit aufgehen liefs; dann wurden dieselben in eine mit Gasableitungsrohr versehene Blechbüchse gebracht, diese in siedendes Wasser gesteckt und die Gase ausgepumpt. Bei der Analyse ergab sich, daſs letztere ein Gemenge von 89—95 p. c. Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff waren, und zwar die letzteren beiden mit dem jungen und wenig aufgegangenen Teige nahezu im Volumverhältnis von 1 : 4. Bei dem stärker aufgegangenen Teige fehlte etwas Sauerstoff, welcher wahrscheinlich zur Essigbildung verbraucht worden war.

Der Alkohol wurde dadurch bestimmt, daſs man 1 kg des mit Hefe bereiteten Teiges rasch mit 1 l Wasser knetete, um den Kleber abzuscheiden. Die stärkemehlhaltigen Wässer wurden mit überschüssigem Bleisubacetat behandelt, durch Leinwand filtriert, der Rest abgepreſst und die geklärten Wässer zusammengegossen. Von diesen nahm man ein Volum, welches 2 kg Brot entsprach und destillierte dasselbe vorsichtig, so daſs man 1 l Destillat erhielt. Durch successive Rektifikationen desselben erhielt man schliefslich 30 ccm, und in diesen wurde die Gegenwart von 6 ccm Alkohol nachgewiesen. Bei einem zweiten Versuche erhielt man 6,6 ccm Alkohol.

Während der Gärung des Teiges entwickelt sich also ein Gas, dessen Menge auf 40 g Brotteig bis zu 58 ccm betragen kann. Dasselbe kann bis 95 p. c. Kohlensäure enthalten, was auf 1 kg Teig berechnet 2,73 g entspricht; andererseits bildet sich Alkohol, der im Mittel pro Kilogramm 3,15 ccm, also etwa 2,50 g ausmacht.

Vergleicht man diese beiden Zahlen mit einander, so stimmen sie so genau als nur möglich mit der für die alkoholische Gärung von PASTEUR aufgestellten Gleichung überein und hieraus folgt, daſs, abgesehen von anderen Zersetzungen, die Brotgärung im wesentlichen eine Alkoholgärung ist. (C. r. **101**. 601—603. [14.*] Sept.)

Kleine Mitteilungen.

Die Konservierung des Stickstoffes im Dünger. (Schluſs aus vor. Nr.) Die Beobachtungen über die Veränderungen des Düngers während des Lagerns auf der Düngerstätte führten zu folgenden Ergebnissen.

Der Mist der Winterfütterung verlor in Prozenten:

	wasserhaltig	Trockensubstanz
In 6 Wochen	6,36	16,76
In 9 „	12,80	23,03
In 12 „	18,28	25,42
In 15 „	17,80	26,21

Bei der Sommerfütterung betrug der Verlust:

	wasserhaltig	Trockensubstanz
In 6 Wochen	8,03	27,37
In 9 „	15,11	33,19
In 12 „	19,18	35,46
In 15 „	20,40	35,92.

Es erhellt aus diesen Zahlen, wie enorm die Verluste sind, welche der Dünger während des Lagerns an Trockensubstanz, also an wertvollen Bestandteilen, erleidet, und wie notwendig die Anwendung von Mitteln ist, um diesen Verlusten vorzubeugen. Da, wie oben erwähnt, der Superphosphatgips und der gewöhnliche Gips als ausgezeichnete Mittel zur Konservierung bekannt sind, so wurden in Pommeritz zunächst diese beiden Materialien auf ihre bezügliche Fähigkeit geprüft.

Vom Superphosphatgips wurde täglich auf 500 kg Lebendgewicht der Kühe 1 kg in drei

Portionen angewandt, in der Weise, dafs derselbe auf den Dünger und in die Jaucherinne eingestreut wurde. Der so behandelte Mist hatte nach 15 Wochen 11,89 p. c. an wasserhaltiger Masse und 17,24 p. c. an Trockensubstanz verloren, also etwa nur die Hälfte derjenigen Menge, welche bei dem ohne das genannte Konservierungsmittel behandelten Dünger in Verlust gegangen war. Bestätigt werden diese Verhältnisse durch die Temperaturbeobachtungen in dem mit Superphosphatgips behandelten Dünger, welche zeigten, dafs die Wärme in demselben nur um ein Geringeres höher war, als die der umgebenden Luft, die Umsetzungen darin also auch nur minimaler Natur sein konnten.

Von Interesse mufste es natürlich weiter sein, zu erfahren, auf welche Stoffe sich die konservierende Eigenschaft des genannten Mittels erstreckt, und namentlich, ob und wie weit der Stickstoff davon betroffen wird. Während bei dem zu diesem Zwecke angestellten Versuche der ohne Superphosphatgips gebliebene Dünger in 15 Woehen 36 p. c. an Trockensubstanz und 22,2 p. c. des Stickstoffes verloren hatte, enthielt der mit dem Konservierungsmittel versehene Mist nicht nur im frischen Zustande einige Kilogramm Stickstoff mehr, sondern der Verlust belief sich in der betreffenden Zeit auch nur auf rund 6 p. c. dieses wertvollen Bestandteiles, so dafs das Stickstoffplus des konservierten Düngers im Gewichte von ca. 12 000 kg 10,77 kg Stickstoff betrug.

Aber nicht nur an Stickstoff reicher ist der betreffende Dünger, sondern auch an Phosphorsäure, wie das eine zu diesem Zwecke besonders ausgeführte Untersuchung zeigte, indem der Superphosphatgipsdünger 16,11 kg Phosphorsäure mehr enthielt, als der nur mit Gips versehene. Durch die Anwendung des ersten Materiales, von welchem 330 kg 13,86 M kosteten, ist der Düngerwert durch die Anreicherung an Stickstoff und Phosphorsäure auf 19,91 M gestiegen, also ein Gewinn von 6,05 M erzielt. Da dieser Betrag bei dreifsig Tieren im Laufe von zehn Tagen erhalten war, so ergiebt dies pro Tier und Jahr die Summe von 6,9 M.

Wenn im Vorhergehenden gezeigt ist, dafs durch die Anwendung von Superphosphatgips die organische Substanz des Stalldüngers vor Zersetzung und der Stickstoff vor Verflüchtigung geschützt wird, so sieht man aus den HEIDEN'schen Versuchen weiter, dafs auch in der Jauche durch Anwendung des genannten Konservierungsmittels eine sehr erhebliche Menge von Stickstoff gebunden wird.

Es ergab sich bei einer betreffenden Beobachtung, dafs in einem etwa 3000 kg betragenden Quantum Jauche innerhalb sechs Wochen fast 70 p. c. = 12,4 kg des Stickstoffes in Verlust gegangen waren, was einem Werte von 21,1 M entspricht. Diejenige Jauche dagegen, welche mit Superphosphatgips vermischt war, hatte im Laufe von fünfzehn Wochen, also in mehr als der doppelten Zeit, nur 12,3 p. c. an Stickstoff eingebüfst, ein schlagender Beweis für die Nützlichkeit, um nicht zu sagen, Notwendigkeit, Ammoniak bindende Mittel auch der Jauche hinzuzufügen. Bei einem zweiten, in ähnlicher Weise angestellten Versuche belief sich die Differenz bei gleicher Zeit der Aufbewahrung nur auf $6^1/_2$ p. c., einen so niedrigen Wert, dafs von Verlust kaum noch zu sprechen ist.

Um auch die Wirkung des Gipses zu prüfen, wurden ebenfalls ca. 12 000 kg Dünger fünfzehn Wochen lang auf der Düngerstätte gelagert, woraus sich ein Verlust von $21^1/_2$ p. c. der Trockensubstanz herausstellte, also weniger, als bei dem ohne jeden Zusatz gebliebenen Dünger, jedoch mehr, als bei dem mit Superphosphatgips behandelten Materiale.

Endlich hat HEIDEN auch die Frage einer Beantwortung unterzogen, welche Veränderungen der Stalldünger bei ganz lockerer, schubkarrenartiger Aufschichtung erleidet, im Gegensatze zu der durch Festtreten hervorgerufenen dichten Lagerung, wie letztere für gewöhnlich in der Praxis und auch bei den bisher beschriebenen Versuchen üblich ist und war. Infolge dieser lockeren Schüttung mufste der Versuch bereits nach acht Tagen wegen vollständiger Füllung der Düngergrube geschlossen werden.

Nach einer Lagerungszeit von fünfzehn Wochen und vier Tagen war der Verlust 35,01 p. c., also 8,8 p. c. mehr, als bei dem festgetretenen (ohne Zusatzmittel gebliebenen) Dünger. Die Schädlichkeit dieser lockeren Lagerung geht, abgesehen von der erwähnten stärkeren Zersetzung der organischen Substanz noch daraus deutlich hervor, dafs der Winter 1883—1884, in welchem die ersten Versuche ausgeführt wurden, ein sehr milder, dagegen derjenige von 1884—1885, in welchem die Beobachtungen über den locker aufgeschütteten Dünger angestellt wurden, ein ziemlich strenger war, im ersteren Falle also die Zersetzung infolge der höheren Temperatur eine bedeutendere hätte sein müssen, als bei der niedrigen Temperatur des strengen Winters. Es war jedoch, wie wir sehen, das Umgekehrte der Fall.

Wenn man sich vergegenwärtigt, welche enorme Summen alljährlich für den Ankauf von Stickstoff, vor allem in der Form des Chilisalpeters, an das Ausland bezahlt werden (im Jahre 1884 wurden nach Europa $8^1/_4$ Mill. Centner à 10 M gleich 82 Mill. Mark eingeführt), und wenn man sich dagegen sagen mufs, welche kolossale Quantitäten des genannten Pflanzennährstoffes durch mangelhafte Behandlung des Düngers täglich und stündlich in die Atmosphäre entweichen, so wird man zugeben müssen, dafs die bessernde Hand des Landwirtes in technischer Hinsicht zu allererst an den hier besprochenen Punkt gelegt werden mufs.

Vor allen Dingen hat man für die Anlage einer zweckmäfsigen Düngerstätte und Jauchegrube Sorge zu tragen, insofern dieselben undurchlässig und vor dem Zutritte des Regens etc. geschützt sein müssen. (Wir werden in nächster Zeit deren rationelle Einrichtung näher besprechen.)

Dann aber ist die Anwendung der von HEIDEN empfohlenen Konservierungsmittel, namentlich des Superphosphatgipses, dringend zu empfehlen. Wir glauben nicht zu viel zu behaupten, dafs, wenn aller in der Wirtschaft produzierter Stickstoff vor Verflüchtigung geschützt wird, die Landwirtschaft die heutigen schweren Zeiten besser überstehen wird. (Landwirtsch. Post 1885. 137—138.)

Über die jetzige Fabrikation des Knochenmehles, von J. KÖNIG. Das Knochenmehl wird bekanntlich in der Weise gewonnen, dafs man die Knochen, sei es durch siedendes Wasser, resp. Dämpfen, sei es durch chemische Extraktionsmittel (Benzol etc.) erst entfettet, dann bei $1^1/_2$—2 Atmosphären dämpft, darrt und zermahlt. Die in letzterer Zeit durch chemische Extraktionsmittel entfetteten Knochen liefern ein Knochenmehl mit durchweg mehr Stickstoff, als die durch Kochen oder Dämpfen entfetteten Knochen, weil durch letzteres Verfahren aufser Fett auch ein gröfserer oder geringerer Teil des Leimes gelöst und entfernt wird. Dienen die Knochen nur zur Darstellung von Düngemehl daraus, so werden sie nur bei geringem Drucke und nur verhältnismäfsig kurze Zeit gedämpft; man erhält dann das Normalknochenmehl mit wenigstens 4 p. c. Stickstoff und 20 p. c. Phosphorsäure; die durch chemische Extraktionsmittel entfetteten Knochen liefern ein Knochenmehl mit durchschnittlich 4,5 p. c. Stickstoff bei gleich hohem Phosphorsäuregehalte. Die Knochen werden jedoch auch zur Darstellung des Knochenleimes verwendet, zu welchem Zwecke man sie entweder mit Salzsäure extrahiert oder bei höherem Drucke und längere Zeit dämpft; im ersteren Falle entzieht man den Knochen den phosphorsauren Kalk, während der Knochenleim ungelöst zurückbleibt; im letzteren Falle wird den Knochen „Leim", gelöst in Wasser, entzogen, und zwar um so mehr, je gröfser der angewandte Druck ist und je länger das Dämpfen fortgesetzt wird. Es resultieren alsdann Knochenmehle, welche nur 3 p. c. bis hinab zu 1,5 p. c. Stickstoff bei entsprechend mehr Phosphorsäure, nämlich 23—28 p. c., enthalten. Diese Art Knochenmehle haben jedoch nicht den Düngerwert, wie die mit 4—4,5 p. c. Stickstoff und 20 p. c. Phosphorsäure. Denn der Stickstoff und die Phosphorsäure des Knochenmehles können nicht direkt von den Pflanzen aufgenommen, sondern müssen durch Fäulnis und Verwesung erst in eine lösliche Form übergeführt werden; diese Fäulnis, resp. Löslichmachung tritt aber um so schneller und besser ein, je mehr Leim, resp. Stickstoff die Knochen enthalten. Aus dem Grunde werden die Knochenmehle mit 4—4,5 p. c. Stickstoff den „entleimten" oder „extrahierten" Mehlen mit nur 1,5—3,0 p. c. Stickstoff allgemein vorgezogen. Um daher letztere extrahierten Knochenmehle wieder auf einen höheren Stickstoffgehalt von 4 p. c. zu bringen, pflegt man dieselben vielfach mit „Hornmehl" zu vermischen, welches 10—14 p. c. Stickstoff enthält, somit sehr geeignet ist, den entzogenen Leimstickstoff wieder auszugleichen. Mischt man z. B. 85 p. c. extrahiertes Knochenmehl von 3 p. c. Stickstoffgehalt mit 15 p. c. Hornmehl, so hat das Gemisch 4,2—4,5 p. c. Stickstoff und kann dann wieder als „Normalknochenmehl" ausgegeben werden.

Diese Manipulation kommt gerade in letzterer Zeit nicht selten vor, da augenblicklich „Horn" gegenüber den Knochen billiger ist, während früher Horn etwas teurer als die Knochen bezahlt wurde. Die Bestandteile und die Menge des Hornmehles in einem Knochenmehle lassen sich leicht durch Schütteln mit Chloroform ermitteln; in diesem sinkt das Knochenmehl, weil spezifisch schwerer, nach unten, während das spezifisch leichtere Hornmehl obenauf schwimmt und leicht abgetrennt werden kann. Vf. untersuchte in den letzten Wochen zwei Knochenmehle mit folgendem Resultate:

	1. Probe	2. Probe
Stickstoff	4,32 p. c.	4,62 p. c.
Phosphorsäure	20,70 „	20,20 „
Darin Hornmehl	11,29 p. c.	15,85 p. c.

Selbstverständlich kommen in jedem Knochenmehle geringe Mengen Horn-, resp. Bestandteile von Klauen, Hufen oder anhängendem Fleische vor, welche spezifisch leichter als Chloroform sind; indessen können diese natürlichen Beimengungen einige Prozent (etwa 3—5 p. c.) nicht übersteigen etc., ein Knochenmehl, welches 11—16 p. c. Hornbestandteile enthält, kann nicht mehr als reines Knochenmehl bezeichnet werden, auch wenn es mehr als 4 p. c. Stickstoff bei 20 p. c. Phosphorsäure enthält. Ja, man kann durch Vermischen von etwa $^2/_3$ Knochenasche mit $^1/_3$ Hornmehl ein Fabrikat erzielen, welches 4 p. c. Stickstoff und 20 p. c. Phosphorsäure enthält; dafs aber derartige Gemische nicht den Wert des reinen, natürlichen Knochenmehles besitzen, bedarf kaum der Erwähnung. Selbstverständlich ist der Stickstoff im Hornmehle nicht wertlos, sondern gleichwertig mit dem Knochenmehlstickstoffe; aber es ist für die

Löslichmachung der Phosphorsäure in den Knochen gewifs nicht einerlei, ob sich der Leim, resp. die Stickstoffsubstanz in innigster Durchsetzung mit dem Kalkphosphate oder nur in einer mechanischen Beimengung befindet; in letzterem Zustande kann die Stickstoffsubstanz nicht lösend auf das Kalkphosphat wirken, wie es bei dem natürlichen Knochenmehle der Fall ist. Mögen daher die Landwirte augenblicklich den Handelsknochenmehlen etwas Aufmerksamkeit zuwenden; die Hornmehlbestandteile lassen sich häufig schon mittels einer guten Lupe in dem Knochenmehle erkennen. (Landw. Ztschr. f. Westfalen und Lippe; Ind.-Bl. **22**. 181.)

Die Anwendbarkeit des dehnbaren Nickels in chemischen Laboratorien, von F. Stolba. Vf. empfiehlt die Anwendung von Nickelgeräten der mannigfachsten Art zum Gebrauche in Laboratorien, vorzüglich an Stelle der so kostbaren Platingerätschaften, die in der That in vielen Fällen mit gutem Erfolge durch solche aus Nickel ersetzt werden können. Vor eisernen und kupfernen Schalen sind Nickelschalen vorzuziehen, da Nickel nicht rostet und auch bei Glühhitze sehr beständig ist. Vor allem sollen Nickelgefäfse beim Erhitzen niemals mit glühender Holzkohle oder Koks in Berührung kommen, da sie hierbei (vielleicht durch Aufnahme von Kohlenstoff) leicht brüchig werden. Auch bei Anwendung von Leuchtgas zum Erhitzen solcher Gefäfse bildet sich an der Unterseite der Nickelschalen etc. eine Rufsschicht, die beständig an Dicke zunimmt, um schliefslich abzubröckeln. Es soll daher allen Brennern, die zum Erhitzen von Nickelgeräten benutzt werden, die gröfste zulässige Luftmenge zugeführt werden. Vorzüglich geeignet sind Nickelschalen zum Ausglühen und Veraschen mancher Stoffe, wie namentlich zum Schmelzen mit Alkalien und Alkalinitraten. Vf. giebt betreffend die Widerstandsfähigkeit von Nickelgeräten an, dafs er z. B. in einem Nickeltiegel 20 mal hinter einander Zirkon mit Ätznatron habe aufschliefsen können, ohne dafs der Tiegel dadurch im mindesten unbrauchbar geworden wäre. Auch soll es nicht schaden, wenn man in Nickelschalen Mineralien mit einem Gemische von konz. Schwefelsäure und Flufsspat zerlegt, da erfahrungsmäfsig auch hierbei das Nickel sehr wenig angegriffen wird. (Sitzungsb. d. k. böhm. Ges. d. Wiss.; Chem. Ind. **8**. 227—228.)

Inhalt: Cazeneuve, P., Chlorbromcampher 789. — Chastaing, Alkylderivate des Pilocarpins 786. — Claassen, E., Arbutin 789. — Dogiel, A., Eiweifskörper der Frauen- und Kuhmilch 793. — Duclaux, E., Einfluſs des Sonnenlichtes auf die Vitalität der Mikroben 794. — Erdmann, Methylthiophen aus Brenzweinsäure 788. — Girard, Brotgärung 796. — Hölz, O., Bromamidophenole 786. — Kern, O., Abkömmlinge der Naphtochinone 791. — Konservierung des Stickstoffes im Dünger 797. — König, J., Fabrikation des Knochenmehles 799. — Leplay, H., Elektive Gärung des Invertzuckers 795. — Roll, G., und O. Hölz, Benzyläther bromierter Nitrophenole 787. — Schütt, Fr., p-Bromorthoamidophenol 785. — Senf, A., Cyananilin 787. — Siegfried, M., Oxydation des Phenols mittels Nitrobenzol 785. — Stolba, F., Anwendbarkeit des dehnbaren Nickels in chem. Laboratorien 800. — Voigt, K., Benzoinanilid 787. — Wagner, Th., m-Phenetidin 786. — Willgerodt, E., Pikrylsulfonsäure 785. — Zehenter, J., Einw. von Phenol und Schwefelsäure auf Hippursäure 786.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erschien soeben:

Die Praxis des Nahrungsmittel-Chemikers. Anleitung zur Untersuchung von Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen, sowie für hygieinische Zwecke. Für Apotheker, Chemiker und Gesundheitsbeamte, von Dr. **Fritz Elsner.** Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8. 23 Bogen mit 111 Holzschn. M. 5.—, geb. in Leinwand M. 6.—

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 43. **Chemisches** 28. Oktober 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. Traube, *Einfluſs der Temperatur auf den kapillaren Randwinkel.* (Journ. prakt. Chem. **31**. 514—27. Ende Juli. Bonn.)

W. H. Perkin, *Über die magnetische Circularpolarisation der Verbindungen im Verhältnisse zu deren chemischer Konstitution, mit Bemerkungen über die Darstellung und spezifischen Gewichte der untersuchten Körper.* (Journ. prakt. Chem. **31**. 481—513; C.-Bl. 1884. 594.)

J. M. Eder, *Untersuchungen über die chemischen Wirkungen des Lichtes.* I. Verhalten von Ferridcyankalium und Gemischen desselben mit anderen Substanzen gegen Licht. II. Relative Lichtempfindlichkeit von Ferridcyan-, Nitroprussid- und anderen Eisenverbindungen. III. Verschiedene Kupferverbindungen. IV. Indigoschwefelsaures Natron. V. Molybdänsäure. VI. Zersetzung von Chlor und Bromwasser und Jodtinktur im Lichte, und Einfluſs von organischen Substanzen auf diesen Prozeſs. VII. Zersetzung von alkoholischen Chromatlösungen am Lichte. VIII. Zersetzung von Quecksilberjodür am Lichte. (Monatsh. f. Chem. **6**. 495—505. [18*.] Juni. Wien, Staatsgewerbeschule.)

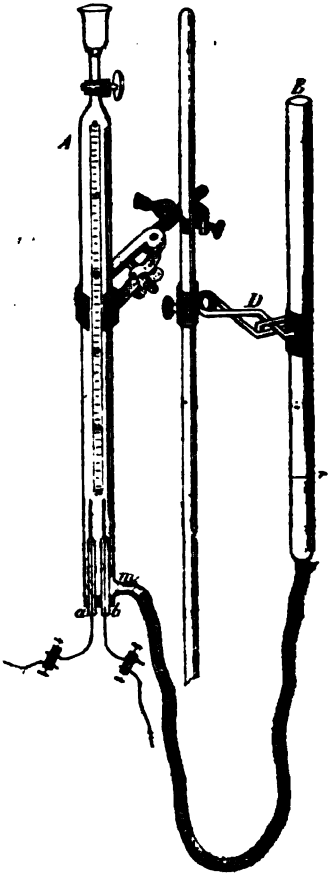
D. Joh. Walter, *Voltameter.* Die Röhre *A* des in der umstehenden Figur abgebildeten Apparates ist ungefähr 16 mm weit, 50 cm lang, und hat oben einen Glashahn und darüber einen kleinen Trichter angeschmolzen. Die untere Öffnung der Röhre ist mittels eines Korkstopfens geschlossen, durch dessen beide Bohrungen enge Glasröhren gehen, in welchen die Zuleitungsdrähte befestigt sind; letztere sind unten aus Kupfer, oben ist an diese je ein 1 mm dicker Platindraht von 30 mm Länge angelötet und an diesen die dünnen Platinplättchen (20 mm Länge auf 10 mm Breite) angenietet.

Die Drähte sind einerseits mit Siegellack in die Glasröhrchen, diese durch dasselbe Hilfsmittel in den Korkstopfen, und jener in die Glasröhre eingedichtet und schlieſslich der ganze untere Teil mit mehreren Lagen Schellacklösung überzogen. Seitlich ist unten an die Röhre *A* ein Röhrchen *m* angeschmolzen, an dem der Kautschukschlauch (schwarzer) befestigt wird, welcher die Kommunikation mit der Röhre *B* herstellt.

Diese Röhre dient zur Aufnahme des in *A* verdrängten Wassers und zum Einstellen auf gleiches Niveau beim Ablesen; hierzu muſs dieselbe leicht aus der Klammer genommen und mit dieser höher oder tiefer gestellt werden können. Dies erreicht man am besten durch eine Klammer von der Form *D*, wie dieselben von Desaga (oder von Fr. Hugershoff in Leipzig, siehe Seite 561) für Bürettenstative geliefert werden; auch *A* kann durch eine ebensolche Klammer gehalten werden. Die Teilung der Röhre *A* hatte Vf. in der Weise angebracht, daſs er einen 10 mm breiten Papierstreifen mit Millimeterteilung versah, diesen mit den Zahlen gegen das Glas auf die Röhre klebte und durch einen Lacküberzug schützte. Die Skala begann erst dort, wo die Röhre gerade ist; durch nachheriges Ausmessen bestimmte Vf. den Wert der Teilung in Kubikzentimetern. Durch dieses Anbringen der Teilung auf der hinteren Seite erreicht man ein

viel deutlicheres Ablesen. Die Teilung erscheint durch die Flüssigkeit hindurch gerade und in die Breite gezogen.[1]

Um mit diesem Voltameter zu arbeiten, werden die Röhren etwas über die Hälfte mit Wasser, dem ein Zehntelgewicht Schwefelsäure zugesetzt ist, gefüllt, dann B etwas gehoben, so dafs A fast ganz gefüllt ist, der Hahn geschlossen, bei gleichem Niveau der Flüssigkeitsstand in A abgelesen, notiert, und der Strom eine bestimmte Zeit durch den Apparat gehen gelassen; nach Unterbrechung desselben schnellt man mit dem Fingernagel zwei- bis dreimal schwach gegen den unteren Teil von A, um das Loslösen und Aufsteigen der Gasblasen zu erleichtern. Nach einer bis drei Minuten, je nach der Stärke des Stromes (starker Strom giebt gröfsere Blasen, welche schneller aufsteigen, als ein schwacher, der blofs eine milchige Trübung hervorruft), stellt man die Flüssigkeitshöhen gleich und liest ab.



Dieses Voltameter gestattet auch, den Strom eine längere Zeit durch denselben gehen zu lassen, indem man den Glashahn offen läfst, um erst nach mehreren Stunden eine Messung vorzunehmen, ohne vorher den Strom zu unterbrechen. Da hierbei das Wasser durch Zersetzung und mehr noch durch Verdunstung in dem Gasstrome abnimmt, so kann man nicht von einem vorher beobachteten und notierten Flüssigkeitsstande ausgehen, sondern man macht sich in irgend einer Weise eine Marke r auf dem Nebenrohre B. Will man nun eine Beobachtung vornehmen, so stellt man die Flüssigkeit durch Höher- oder Tieferschieben von B auf die Marke ein, ohne sich um A zu kümmern, dessen Oberfläche durch die Gasentwicklung nicht deutlich sichtbar ist. Man schliefst dann den Glashahn, öffnet nach bestimmter Zeit den Strom, macht die Ablesung wie gewöhnlich und bestimmt nachträglich den jedesmaligen Wert der Marke r. Vielleicht findet man es bequemer, auch die Röhre B mit Kubikzentimeterteilung zu versehen. Bei starken Strömen kann man einen immer gleichbleibenden Widerstand einschalten, welcher sich in dem Apparate selbst findet in der Flüssigkeitslänge der Kautschukröhre, wenn man die eine Elektrode in den unteren Teil von B verlegt und nun hier entweder den Wasserstoff oder Sauerstoff fortgehen läfst.

Vf. hat hier den Apparat in der Form beschrieben, wie er sich denselben selbst angefertigt hat und wie derselbe leicht von jedermann zusammengestellt werden kann; ein Glasbläser würde natürlich das Ganze in gefälligere Gestalt bringen und besonders die Siegellackdichtungen durch Verschmelzung des Glases ersetzen. Auch die Teilung ist zweckmäfsiger in Kubikzentimeter auszuführen, so dafs man keine Tabelle nötig hat. Wenn man auf beide Röhren Teilung anbringt, so ist es angenehm, die eine davon gewöhnlich in Kubikzentimetern, die andere in 1,5 ccm = 1 auszuführen, so dafs man auf diesen direkt den Wasserstoff ablesen kann, welcher in der von der anderen Röhre angegebenen Knallgasmenge enthalten ist. (Journ. prakt. Chem. **31**. 536—38. Ende Juli. [April.] Basel.)

2. Allgemeine Chemie.

E. Reyer, *Über Erstarren.* (Journ. prakt. Chem. **32**. 120—22.)

Nikolaus von Klobukow, *Zur Frage über den Zusammenhang zwischen Molekular-*

[1] Vielleicht liefse sich auch auf gewöhnlichen Büretten etc. die Einteilung mit Vorteil auf der hinteren Seite anbringen, indem man die Zahlen verkehrt (im Spiegelbilde) einätzt oder eingraviert und dann einschwärzt, oder aber, man schmilzt auf die Glasröhre erst einen entsprechenden Emailstreifen und ätzt oder graviert in diesen.

struktur und Lichtabsorptionserscheinungen. Der Vf. hat versucht, die Spektren der übermangansauren Salze zu photographieren, in der Hoffnung, analoge Resultate dadurch zu erhalten, wie G. KRÜSS (Ber. Chem Ges. **18**. 1426.)

Diese Erwartungen erfüllten sich nicht wegen der geringen Leistungsfähigkeit der angewendeten, nach H. W. VOGEL's Vorschrift dargestellten Azalinplatten. Die Aufnahmen der blauen, violetten und ultravioletten Teile des Spektrums geschahen mit Anwendung von Bromsilbergelatineemulsionstrockenplatten. Sie ergaben das Resultat, daſs die Spektren der Permanganate im Blauen, Violetten und Ultravioletten keine Absorptionserscheinungen zeigen. Gegenwärtig beschäftigt sich der Vf. mit der quantitativen Untersuchung der Absorptionsfähigkeit verschiedener Medien für die chemisch wirkenden Lichtstrahlen. (Journ. prakt. Chem. **32**. 122—25. Ende Juli. [27. Juni.] München, Techn. Hochschule.)

F. Stohmann und **H. Wilsing**, *Kalorimetrische Untersuchungen. Zweite Abhandlung. Über die spezifische Wärme und die Schmelzwärme der Myristinsäure und der Laurinsäure.* Spezifische Wärme der festen Myristinsäure zwischen 0° und 10,2° = 0,444; zwischen 0° und 34,9° = 0,487; zwischen 0° und 45,7° = 0,551. Spez. Wärme der geschmolzenen Myristinsäure zwischen 55,6° und 100° = 0,5392. Spez. Wärme der festen Laurinsäure zwischen 0° und 11,9° = 0,453, der geschmolzenen Laurinsäure zwischen 46,0° und 99,3° = 0,5246. Schmelzwärme der Laurinsäure 43,34 cal pro Gramm oder 8668 cal pro Grammmolekül. Schmelzwärme der Myristinsäure 47,10 cal pro Gramm oder 10 739 cal pro Grammmolekül. (Journ. prakt. Chem. **32**. 80—93. Ende Juli.)

F. Stohmann und **P. Rodatz**, *Kalorimetrische Untersuchungen. Dritte Abhandlung. Über die Verbrennungswärme der Laurinsäure und der Myristinsäure.* Es wurde gefunden: Verbrennungswärme der Laurinsäure pro Gramm: 8738 cal; pro Grammmolekül: 1 747 600 cal. Nach den Ermittelungen der vorigen Abhandlung wird demnach der Wärmewert der flüssig gedachten Laurinsäure:

	Grammmolekül	Gramm
Laurinsäure fest . .	1 747 600 cal	8738 cal
Schmelzwärme . . .	8 738 „	44 „
Laurinsäure flüssig .	1 756 338 cal	8782 cal.

b. Verbrennungswärme der Myristinsäure pro Gramm 9008 cal, pro Grammolekül 2 053 824. Der Wärmewert der flüssig gedachten Myristinsäure wird hiernach:

	Grammmolekül	Gramm
Myristinsäure fest . .	2 053 824 cal	9008 cal
Schmelzwärme . . .	10 825 „	47 „
Myristinsäure flüssig .	2 064 649 cal	9055 cal.

Vergleicht man bei den festen Säuren den Wärmewert des ersten und letzten Gliedes der von den Vff. untersuchten Reihe (S. 513), den der Laurinsäure und den der Stearinsäure, miteinander, so ergiebt sich folgende Zahl:

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$ . .	2 677 836 cal
Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$ . .	1 747 600 „
Differenz für $6CH_2$ . . .	930 236 „
Oder für CH_2 . . .	155 039 „

Als Differenz für CH_2 haben sie früher aus den Werten der Stearinsäure und Myristinsäure den Wert 156 231 cal abgeleitet, mithin eine sehr geringe Abweichung.

Benutzt man die Zahl 155 039 cal, um damit von der Laurinsäure aufwärts steigend den Wert für die einzelnen Glieder zu berechnen und die berechneten Zahlen mit den gefundenen zu vergleichen, so hat man für feste Säuren:

	Grammmolekül		Gramm	
	berechnet cal	gefunden cal	berechnet cal	gefunden cal
Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$	1 747 600	1 747 600	8738	8738
Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$	2 057 678	2 053 824	9025	9008
Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$	2 367 756	2 361 856	9249	9226
Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$	2 677 834	2 677 834	9429	9429

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werten ist daher durchaus befriedigend. Die gröfste Abweichung findet sich bei der Palmitinsäure und beträgt hier 23 cal pro Gramm, es verhält sich der gefundene zu dem berechneten Werte wie 100 : 100,2.

Die früheren Untersuchungen, bei denen die Vff. den Wert der Caprinsäure mit dem von LOUGUININE gefundenen Wert der Capronsäure verglichen, haben gezeigt, dafs unter den flüssigen Säuren ganz analoge Beziehungen obwalten, wie unter den festen. Es liegt daher nahe, zu vergleichen, wie sich der Wärmewert der flüssigen Säuren verhält, wenn man, von der Capronsäure ausgehend, den für die festen Säuren für CH_2 gefundenen Wert in die Rechnung einführt.

	Grammmolekül		Gramm	
	berechnet cal	gefunden cal	berechnet cal	gefunden cal
Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$	830 212	830 212	7157	7157
Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$	1 450 368	1 455 636	8432	8463
Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$	1 760 446	1 756 338	8802	8782
Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$	2 070 524	2 064 649	9081	9055

Setzt man die gefundenen Werte = 100, so werden die berechneten

bei der Caprinsäure . . . 99,6
bei der Laurinsäure . . . 100,2
bei der Myristinsäure . . . 100,3.

Eine genauere Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten ist nicht zu erwarten, und es folgt hieraus, dafs in der Reihe der homologen Säuren, von der Capronsäure bis zur Stearinsäure, wenn dieselben gleichen Aggregatzustand haben, ein gleichmäfsiges Ansteigen des Wärmewertes um je 155 cal für jedes einzelne Glied stattfindet.

Da die Zusammensetzung der Laurinsäure sich von der der Capronsäure um $6CH_2$ unterscheidet, und da die Myristinsäure $8CH_2$ mehr enthält als die Capronsäure, so multipliziert sich bei ersterer jeder Fehler der Interpolationszahl um das Sechsfache, bei letzterer aber um das Achtfache. Dieser Fehler müfste sich, wenn er einigermafsen erheblich wäre, in sehr starkem Mafse geltend machen, wenn man die Verbrennungswärme derselben Säure, so wie sie für die feste Säure durch den Versuch gefunden, und so wie sie für den flüssigen Zustand durch Interpolation berechnet ist, mit einander vergleicht. Und da die Differenz der Verbrennungswärme der flüssigen und festen Säure deren Schmelzwärme repräsentiert, so mufs das Endresultat der Vergleichung um ein beträchtliches von der beobachteten Schmelzwärme abweichen, wenn die Interpolationszahl falsch gewählt war.

Demnach ergiebt sich folgendes:

Laurinsäure, flüssig, berechnet	8802 cal	pro Gramm
„ fest, gefunden	8738 „	
Differenz	64 cal	pro Gramm
Schmelzwärme	44 „	
Myristinsäure, flüssig, berechnet	9081 cal	pro Gramm
„ fest, gefunden	9008 „	
Differenz	73 cal	pro Gramm
Schmelzwärme	47 „	

Es handelt sich hier nicht um eine Kontrolle der Zahl für die Schmelzwärme, sondern um eine solche für den Wert der Interpolationszahl. Aus diesen Zahlen ergiebt sich aber, dafs der durch die Interpolation begangene Fehler den Wert von 20 cal bei der Laurinsäure und von 26 cal bei der Myristinsäure nicht übersteigt, mithin verschwindend klein ist. (Journ. prakt. Chem. **32**. 93—97. Ende Juli. [Juni.] Leipzig.)

Berthelot, *Untersuchungen über die Isomerie in der aromatischen Reihe. Einwirkung der Alkalien auf die Phenole mit gemischter Funktion.* Der Vf. hat folgende aromatische Verbindungen in den Kreis seiner Untersuchungen hinein gezogen: Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd; von den Dioxybenzoesäuren: die Protokatechusäure; von den

Trioxybenzoesäuren: Gallussäure; ferner die Chininsäure und die Camphersäure. (C. r. **101**. 541—46. [7.*] Sept.)

8. Anorganische Chemie.

Jeserich, *Über Luftanalysen in hohen Regionen.* Die Analysen wurden ausgeführt im Ballon über Berlin und Umgegend. Sie ergaben, dafs der Wassergehalt der Luft in zwei entgegengesetzten Strömungen bei Gewitterbildung von fast absoluter Sättigung bis zu ca. 50 p. c. variiert. Salpetrige Säure wurde in gröfserer Menge nachgewiesen. Der Kohlensäuregehalt variierte zwischen 6—10 pro 10000 bei 4—12000 Fufs Höhe, und scheint dieser abnorm hohe Gehalt durch das Fehlen der Vegetation, wie es auch Hagenbach und Gebrüder Schlagintweit erklären, bedingt zu sein. Fehlerquellen sind soweit wie möglich ausgeschlossen. Die Resultate stimmen bei vier verschiedenen Luftreisen überein. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Strafsburg 1885. 189. Berlin.)

Edward Divers und **Tamemasa Haga**, *Einwirkung von Zinnchlorür auf Salpetersäure.* Vor kurzem (S. 641) berichteten die Vff. über Versuche, die sie über die Einwirkung von Salpetersäure auf Zinnchlorür angestellt hatten. Es wurde gezeigt, dafs Salpetersäure nur teilweise von Zinnchlorür angegriffen wird, welches ziemlich stark mit Salzsäure angesäuert ist, und dafs dabei Hydroxylamin frei von Ammoniak entsteht. Seitdem haben sie gefunden, dafs die Salpetersäure, wenn sie zu einer Zinnchlorürlösung, welche mit Salzsäure gesättigt ist, zugesetzt wird, zu einem viel gröfseren Teile, wo nicht vollständig, Zersetzung erleidet, unter Entwicklung einer beträchtlichen Wärmemenge und Bildung von Ammoniak und Hydroxylamin. Sie glauben, dafs bei vorsichtigem Vermeiden einer zu grofsen Erhitzung die Salpetersäure vollständig in Ammoniak umgewandelt werden kann, und dafs dieses nicht durch Reduktion von Hydroxylamin, sondern durch eine Zersetzung der Salpetersäure entsteht, welche von der bei der Hydroxylaminbildung eintretenden verschieden ist. (Chem. N. **52**. 87. 28. August.)

Tiffereau, *Direkte Wirkung des Sonnenlichtes auf Salpetersäure und Schwefelkohlenstoff in geschlossenen Röhren.* Schliefst man ein Gemenge von 2 Vol. Salpetersäure und 1 Vol. Schwefelkohlenstoff in Röhren ein, so dafs die beiden Flüssigkeiten zusammen $^1/_5$ des Innenraumes erfüllen, so zersetzt sich die Salpetersäure unter Entwicklung roter Dämpfe, und die Untersalpetersäure destilliert zusammen mit Schwefelkohlenstoff nach dem oberen Teile der Röhre. Die Dämpfe kondensieren sich als eine blaue Flüssigkeit, welche an der Glaswand herabrinnt und sich wieder mit der anderen Flüssigkeit vereinigt. Letztere nimmt allmählich eine grünliche, ins Blaue übergehende Farbe an und wird zuletzt fast schwarz, während der nicht zersetzte Teil der Salpetersäure, welcher den untersten Teil der Röhre einnimmt, hell bleibt. Es vergehen 20—30 Tage, ehe die Einwirkung der flüchtigen Zersetzungsprodukte der Salpetersäure auf den Schwefelkohlenstoff bemerklich wird, und zwar hängt diese Dauer von der Intensität des Lichtes ab. Man sieht alsdann Krystalle auftreten, welche sich am oberen Teile der Röhre ansetzen. Diese ersten Krystalle müssen in ihrer Zusammensetzung den Bleikammerkrystallen analog sein. Die durch Kondensation der Dämpfe entstehende Flüssigkeit löst die Krystalle, doch erneuern sich dieselben fortwährend bis zur Erschöpfung der Salpetersäure oder des Schwefelkohlenstoffes, wenn sich beide Flüssigkeiten nicht im richtigen Verhältnisse befinden.

Der Vf. hat den Versuch mehrmals mit wechselnden Mengen Salpetersäure von verschiedenem Konzentrationsgrade wiederholt. In zwei Fällen schien die Reaktion zu ihrem Ende gekommen zu sein; in dem einen Falle entstand ein schwarzer, kohliger Absatz, in dem anderen setzten sich vollkommen weifse, kubische Krystalle ab, und zwar an den Stellen der Röhre, welche direkt von der Sonne bestrahlt wurden; im unteren Teile derselben Röhre blieben zwei Flüssigkeiten von verschiedener Dichte; die eine war etwas gelblich gefärbt, die andere vollkommen klar und durchsichtig; auch das intensivste Sonnenlicht wirkte darauf ebenso wenig ein, als auf die Krystalle. (Bull. Paris **44**. 109 bis 110. 5. August.)

Paul Kulisch, *Über die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf Metallsalzlösungen.* Vf. hat zunächst die Einwirkung des Phosphorwasserstoffes auf die Lösungen der Salze der Leichtmetalle, welche bereits von A. Winkler (Pogg. Ann. **111**, 443—449) untersucht worden ist, von neuem studiert und fand im allgemeinen die Angaben Winkler's nicht bestätigt. Der von Winkler beobachtete flockige Niederschlag, welcher in den Lösungen der Alkalisalze beim Einleiten von Phosphorwasserstoff entsteht, ist weiter nichts, als mitgerissener Phosphor; auch wird das Gas durch die Lösungen der Salze der Leichtmetalle in keiner Weise verändert. Eine vollkommene Absorption des Gases konnte schon deshalb nicht eintreten, weil das durch Kochen von Phosphor mit alkoholischer Kalilauge dargestellte

Gas, im günstigsten Falle nur 45 Volumenproz. PH_3 enthält; die beigemengte Quantität Wasserstoff mufste unabsorbiert hindurchgehen. Unrichtig ist auch die Annahme WINKLER's, dafs der Phosphorwasserstoff auf molybdänsaures Ammon nicht reduzierend wirke. Allerdings werden die Lösungen des Ammoniummolybdats bei Abwesenheit freier Säure fast gar nicht verändert. Die freie Molybdänsäure dagegen wird langsam schon in der Kälte, schneller in der Wärme zu jenen intensiv-blauen Verbindungen der Molybdänsäure mit dem Molybdänoxyd reduziert, deren Zusammensetzungen bisher noch nicht ganz sicher gestellt sind. Bei der intensiven Färbung dieser Körper gelingt es mittels derselben leicht, die geringsten Spuren von Phosphorwasserstoff nachzuweisen.

Was die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf die Lösungen der Salze der Schwermetalle anbetrifft, so verläuft dieselbe nach zwei Richtungen: 1. Die Metallsalze werden reduziert (z. B. Kupferchlorid zu Chlorür, Thalliumoxydul zu metallischem Thallium, Goldchlorid zu metallischem Gold, Eisenchlorid zu Eisenchlorür); 2. der Phosphorwasserstoff setzt sich mit den Metallsalzen zu Phosphormetallen um (z. B. mit Kupferchlorür und Wismutsalzen). In den meisten Fällen verlaufen beide Reaktionen neben einander, so dafs man Gemenge von Metallen mit Phosphormetallen erhält. Dies ist mit Sicherheit festgestellt, bei den Lösungen des Kupfervitriols, den ammoniakalischen Kupferlösungen, den Silber-, Kobalt-, Nickelsalzen. In anderen Fällen (Blei-, Kadmiumsalzen) deutet die Zusammensetzung des erhaltenen Niederschlages darauf hin, dafs Gemenge vorliegen von Metall mit Phosphormetall, die man aber nicht voneinander zu trennen oder neben einander nachzuweisen im stande ist. Besonderen Wert legt der Vf. darauf, dafs in diesen Fällen eine ganz auffallende Neigung bei den Niederschlägen vorhanden ist, sich als Spiegel an die Wandungen zu legen. Zwar zeigen nicht die Metalle allein eine solche, aber es ist immerhin bemerkenswert, dafs bei den Versuchen der Niederschlag des metallischen Thalliums ganz besonders schöne Spiegel gab, während da, wo reine Phosphormetalle vorlagen, eine Spiegelbildung niemals zu beobachten war.

Die durch Einleiten von Phosphorwasserstoff in Metallsalzlösungen erhaltenen Phosphormetalle werden zumal in feuchtem Zustande an der Luft leicht oxydiert. Ihre sonstigen Eigenschaften schwanken sehr. Hervorzuheben ist, dafs sie sämtlich durch starke Säuren unter Entwicklung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff zersetzt werden. Phosphorkadmium liefert bei gleicher Behandlung ein selbstentzündliches Gas.

Im allgemeinen wirkt der Phosphorwasserstoff nur sehr langsam auf die Metallsalzlösungen ein. Es beruht dies offenbar darauf, dafs das Gas nur sehr wenig vom Wasser absorbiert wird. In einzelnen Fällen, z. B. bei den Thalliumsalzen, ist erst nach Stunden eine Einwirkung wahrzunehmen. Eine Ausnahme machen in dieser Beziehung die Silbersalze, welche durch Phosphorwasserstoff sehr leicht zersetzt werden. (Inaug.-Dissertation. 22. Juli. Zweites chemisches Laboratorium der Universität Berlin.)

P. Guyot, *Über die Zersetzung des Jodkaliums.* Nach VOGEL giebt Jodkalium, wenn es mit Kieselsäure erhitzt wird, reichliche Mengen von Jod ab. Der Vf. hat konstatiert, dafs dasselbe Salz, wenn man es mit Eisenoxyd zusammenreibt und in einem Probierglöschen erhitzt, ebenfalls Jod entwickelt. (Répert. de Pharm.; Journ. Pharm. Chim. [5.] **12.** 252.)

Lecoq de Boisbaudran, *Über die Fluoreszenz der seltenen Erden.* (C. r. **101.** 552 bis 555. [7. Sept.] und 588—92. [14.* Sept.)

H. Moissan, *Über die Darstellung des Chromsäurehydrates und über einige neue Eigenschaften des Chromsäureanhydrides.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **5.** 568—74; C.-Bl. 1884. 614.)

4. Organische Chemie.

Karl Elbs. *Über die praktische Ausführung der Synthesen mittels Chloraluminium.* Seit einigen Jahren dient die FRIEDEL-CRAFT'sche Synthese in ausgedehntem Mafse als Darstellungsmethode, ohne dafs ein Verfahren, welches auf möglichst bequemem Wege ein möglichst reines Produkt in guter Ausbeute liefert, allgemein bekannt zu sein scheint. Im folgenden findet sich eine durch vielfältige Erfahrung erprobte Methode angegeben unter Verzicht auf theoretische Begründung der Einzelheiten, aber mit kurzem Hinweis auf den Umfang ihrer Brauchbarkeit. Material und Gefäfse müssen völlig getrocknet sein. Man giebt in einen mit Rückflufskühler versehenen Kolben ungefähr soviel Schwefelkohlenstoff, als das Volum des anzuwendenden Chlorides samt Kohlenwasserstoff beträgt, und fügt etwa soviel Chloraluminium hinzu, als das Chlorid wiegt. Äquivalente Mengen des Chlorides und des Kohlenwasserstoffes werden gemischt (Überschufs an Kohlenwasserstoff ist unnötig) und von der Mischung ein kleiner Teil durch den Rückflufskühler hinuntergegossen; meistens tritt unter lebhafter spontaner Erwärmung Reaktion ein;

wenn dieselbe aufgehört hat, was man daran erkennt, dafs keine Gasblasen mehr aufsteigen, so giebt man wieder von dem Gemische zu u. s. w., bis alles aufgebraucht ist. Nun wird auf dem Wasserbade sehr gelinde erwärmt, worauf gewöhnlich noch mehrere Stunden lang energische Einwirkung stattfindet; hat diese nahezu ihr Ende erreicht, so läfst man abkühlen, giebt durch den Kühler sehr wenig Wasser zu und schüttelt um; nach Ablauf der stürmischen Reaktion wird jeweils der Wasserzusatz wiederholt, bis keine Einwirkung mehr erfolgt, worauf man mit Dampf destilliert. Ist, wie gewöhnlich, das gewünschte Produkt mit Wasserdampf wenig oder gar nicht flüchtig, so destilliert man fort, bis nur noch Spuren organischer Substanz übergehen. (Das übergegangene Gemisch von Schwefelkohlenstoff, Kohlenwasserstoff und Chlorid ist nach dem Trocknen mit Chlorcalcium für eine weitere Darstellung verwendbar.)

Die wässerige Lösung des Chloraluminiums wird vom Reaktionsprodukt durch Abgiefsen getrennt; man giebt sehr verdünnte Natronlauge hinzu, destilliert wieder eine halbe Stunde mit Dampf, giefst ab, setzt Salzsäure zu, leidet nochmals Dampf ein und wäscht nach dem Abgiefsen gründlich mit kaltem Wasser, worauf man die Masse in eine Schale giefst und so lange auf 110—120° C. erwärmt, bis kein Aufschäumen mehr stattfindet. Das so behandelte Rohprodukt liefert bei der fraktionierten Destillation die reine Substanz. Wenn der synthetisch zu gewinnende Körper mit Wasserdampf flüchtig ist, so läfst sich gewöhnlich ohne Schwierigkeit Reingewinnung erzielen, weil die Siedepunkte der in Frage kommenden Verbindungen genügend weit auseinanderliegen. Blofs für die Methylierung, Äthylierung und allenfalls noch Propylierung von Kohlenwasserstoffen und Ketonen wird die Methode schlecht, weil eben eine brauchbare Trennung von Ausgangsmaterial und alkyliertem Produkt kaum ausführbar ist. — Noch mögen einige Erfahrungen Platz finden über den Einfluſs, welchen die Art des Kohlenwasserstoffes, des Halogens und der für Wasserstoff eingelagerten Atomgruppen auf den Gang der FRIEDEL-CRAFT'schen Synthese ausübt. Gut reagieren Benzol und seine alkylierten Derivate; weniger gut Diphenyl, Diphenylmethan, schlecht Naphtalin und Phenanthren; Anthracen lieferte überhaupt keine definierbaren Produkte. Negative Gruppen erschweren die Reaktion. Am besten noch reagieren Phenole und Ketone, weniger gut (natürlich im Kern) halogenisierte Kohlenwasserstoffe und Säuren; fast unangegriffen bleiben Nitrokörper. — Was die in Reaktion gebrachten Halogenderivate anbelangt, so sind im allgemeinen Chloride und Bromide gleichartig, Jodide eignen sich schlecht. Einfache Halogenalkyle und Säurechloride reagieren sehr gut; Vorsicht ist notwendig bei Chloriden mit aromatischem Kohlenwasserstoffrest, welche unter sich in Reaktion treten. Negative Gruppen im Molekül stören hier nicht. Sind mehrere reaktionsfähige Halogenatome in einem Molekül vorhanden, so treten in beträchtlicher Menge Nebenprodukte auf, auch wenn an einem Kohlenstoffatom nicht mehr wie ein Halogenatom gebunden ist. Gechlorte Aldehyde und Säuren reagieren nicht leicht und liefern sehr komplizierte Produkte. (Tageblatt der Naturf.-Vers. zu Strafsburg, 1885. 187. Freiburg i. B.)

C. Willgerodt, *Über die Anwendung von Elementen, Oxyden, Sulfiden und Sauerstoffsalzen zur Halogenübertragung.* Als ausgezeichneter Chlor- und Bromüberträger haben sich das metallische Eisen und die Oxyde des Eisens bewährt. Beim Halogenieren der aromatischen Substanzen beschicke man dieselben vor dem Halogenzusatz mit Eisendrehspänen, Eisenfeile oder auch mit Hammerschlag, Magneteisenstein, Rost, caput mortuum, Eisenglanz, Brauneisenstein etc. Auch mit Hilfe von Eisensulfid, Eisenvitriol und Spateisenstein kann man halogenisieren. Die Eisenverbindungen wirken selbst dann noch übertragend, wenn sie nur einen Bruchteil einer sonst für diesen Prozefs indifferenten Substanz ausmachen. So eignet sich der rote gepulverte Ziegelstein, vermöge des in ihm enthaltenen Eisenoxydes, noch als langsamer Halogenüberträger.

Aufser dem Eisen und seinen Verbindungen wurden mit Erfolg verwertet: Antimon und Antimonoxyd, metallisches Zinn und Zinnoxyd. Auch mit Hilfe von Braunstein konnte gut chloriert werden, da aber Manganchlorür (wasserhaltig) durchaus keine Wirkung bei gewöhnlicher Temperatur äufserte, so ist es wahrscheinlich, dafs die Chlorübertragung des käuflichen Braunsteines einer Verunreinigung von Eisen zugeschrieben werden mufs.

Weit geringere Übertragungsfähigkeit als die bis jetzt aufgeführten Körper zeigen das Metall Wismut und die Metalloïde Schwefel, Arsen und amorpher Phosphor. — Mit den Elementen Natrium, Magnesium, Zink, Kupfer, Quecksilber, Kupfer und Blei, sowie auch mit Selen, Silicium und Kohlenstoff wurde ebenfalls experimentiert, und es wurde konstatiert, dafs Benzol in ihrer Gegenwart von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr angegriffen wird, als dies sonst bei Benzol ohne Zusatz der Fall ist.

Von den Elementen und ihren Verbindungen, die bis jetzt vom Vf. noch nicht zur Halogenübertragung angewandt wurden, interessieren vorzüglich noch: Thallium, Gold, Molybdän, Chrom und Wolfram; mit denselben oder mit ihren zugänglicheren Verbindungen wird er noch Versuche anstellen.

Schliefslich wird bemerkt, dafs bei der Halogenierung des Benzols in Gegenwart von Eisen oder den Oxyden des Eisens Monochlorbenzol, Ortho- und Paradichlorbenzol (1 : 2 : 4) Trichlorbenzol und (1 : 2 : 4 : 5) Tetrachlorbenzol, Monobrombenzol und Dibrombenzole etc. erhalten wurden. Aufser dem Benzol wurden auch Toluol, Naphtalin, Anthracen und andere Körper chloriert; von letzteren soll für jetzt nur noch das Nitrobenzol erwähnt werden, da dasselbe bei Gegenwart des Eisens oder der Eisenoxyde leicht in m-Nitrochlorbenzol überzuführen ist. (Journ. pr. Chem. **31**. 539—540. Juli [6. Juni] Freiberg i. B. Ausführlichere Mitteilung im Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Strafsburg S. 179—183.)

Louis Henry, *Über einige Methylenderivate.* I. *Diäthoxylmethan*, $H_2C{-}(OC_2H_5)_2$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Methylenjodid, $H_2C{-}J_2$, auf Natriumäthylat in Alkohol. Es ist eine leicht bewegliche, vollkommen farblose und klare Flüssigkeit von angenehmem, eigentümlichem Geruche, welcher durchaus verschieden von dem des Acetals ist, und stechendem Geschmacke, wenig löslich in Wasser, auf welchem es schwimmt, vollständig unlöslich in einer konzentrierten Lösung von Chlorcalcium; spez. Gewicht 0,8275 bei 16,7°, bezogen auf Wasser von der gleichen Temperatur; Siedep. 82—83° bei 760 mm. Durch diesen Siedepunkt wird es analog den entsprechenden Oxymethyl- und Haloidderivaten. Dampfdichte gefunden 3,44, ber. 3,59. Diese Verbindung vervollständigt die Reihe der Äthoxylderivate des Methans.

	Siedepunkt
$H_3C(OC_2H_5)$	11°
$H_2C(OC_2H_5)_2$	82—83°
$HC(OC_2H_5)_3$	145—146°
$C(OC_2H_5)_4$	158—159°.

II. *Gemischte Haloidderivate.* a. *Methylenchlorobromid*, $H_2C{<}^{Cl}_{Br}$. Diesen Körper erhielt der Verf. ähnlich wie das früher (**70**. 465) beschriebene Äthylenchlorobromid, $C_2H_4{<}^{Cl}_{Br}$, durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf das entsprechende Chlorobromid $H_2C{<}^{Cl}_{J}$: es ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruche und süfslichem, zugleich stechendem Geschmacke, unlöslich in Wasser, spezifisches Gewicht 1,9907 bei 19°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Siedepunkt 68—69° bei 765 mm. Dampfdichte gef. 4,43; ber. 4,47.

b. *Methylenbromjodid*, $H_2C{<}^{Br}_{J}$. Es entsteht durch Einwirkung einer ungenügenden Menge Brom, oder besser von Bromjod, JBr, auf das Jodid des Methylens, H_2CJ_2. Durch wiederholte Rektifikationen erhält man ein von CH_2Br_2 (Siedep. 98°) und von CH_2J_2 (Siedep. 180°) freies Produkt. Das Methylenbromjodid ist eine farblose, im Lichte purpurrot werdende Flüssigkeit von angenehm ätherartigem Geruche und bittersüfsem Geschmacke. Es ist unlöslich in Wasser, spez. Gewicht 2,9262, bei 16,8° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Dampfdichte gef. 7,65; ber. 7,63.

Diese beiden Körper vervollständigen die Reihe der gemischten Haloidderivate des Methylens:

	Siedepunkt
$(H_2C)ClBr$	68—69°
$(H_2C)ClJ$	109—110°
$(H_2C)BrJ$	138—140°.

Sie gehören zu den einfachsten gemischten Haloidäthern. Der Vf. beabsichtigt, sie zur Lösung der Frage über die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Haloidkörper zu benutzen. (C. r. **101**. 599—600. [14.*] Sept.)

Alexander Saytzeff, *Über die Oxydation der Ölsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.* Die Veranlassung zu der hier folgenden Notiz gab die vorläufige Mitteilung von Max Gröger (Ber. Chem. Ges. **78**. 1268) über die Oxydation von Talgfettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Der bei dieser Reaktion erhaltenen Säure, die bei 122,5° schmelzen soll, und die in völlig regelmäfsigen, rhombischen Blättchen krystallisiert, schreibt M. Gröger die Zusammensetzung $C_{16}H_{32}O_6$ zu; er ist der Meinung, dafs diese Säure sich auf Kosten der im Talg enthaltenen Ölsäure gebildet habe.

Vor mehr als zwei Jahren wurde vom Vf. und W. Syrnew die Untersuchung über das Verhalten der Ölsäure zu verschiedenen Oxydationsmitteln begonnen, bei welcher

Gelegenheit auch die Wirkung des Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung auf die genannte Säure ermittelt wurde. Der Abschluſs sowie die Veröffentlichung dieser Arbeit wurde aber verzögert durch den frühzeitigen Tod SYRNEW's. Die erlangten Resultate bestehen in folgendem:

Die durch Oxydation der Ölsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhaltene Säure krystallisiert gleichfalls in rhombischen Blättchen, aber ihr Schmelzpunkt liegt bei 136,5°, und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{36}O_4$, welche durch die Analyse der Säure und ihrer Salze festgestellt wurde. Daſs dieselbe in der That 18 Atome Kohlenstoff enthält, wird aber ganz besonders durch ihre Fähigkeit, mit PJ_3 und Wasser Monojodstearinsäure zu bilden, die durch Reduktion sich in Stearinsäure verwandelt, bewiesen.

Bei näherer Untersuchung der erhaltenen Säure hat sich ihre Identität mit der *Dioxystearinsäure*, welche von OVERBECK (LIEB. Ann. **140**. 72) aus der Verbindung der Ölsäure mit Brom $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ erhalten wurde, herausgestellt; nach den Untersuchungen des Vf. liegt aber der Schmelzpunkt der Dioxystearinsäure von OVERBECK gleichfalls bei 136,5—137° und nicht bei 126°, wie in seiner Abhandlung angegeben wird. (Journ. pr. Chem. **31**. 541—42. Juli [6. Juni], Kasan.)

Max Schiller-Wechsler, *Über die Synthese einer Anilidobrenzweinsäure (α-Methyl-α-Anilidobernsteinsäure) und deren Derivate.* Als Ausgangsmaterial für die Versuche wurde das *Cyanhydrin des Acetessigäthers* (β-Cyan-β-Oxybuttersäureäthyläther, $CH_3—C(CN)(OH)—CH_2—CO_2C_2H_5$), gewählt, welches bei der Einwirkung von naszierender Blausäure auf eine ätherische Lösung von Acetessigäther entsteht. Die Verbindung ist ungemein leicht zersetzlich und läſst sich aus der ätherischen Lösung nicht abscheiden. Die Bildung des betreffenden Cyanhydrins ergiebt sich jedoch mit Sicherheit aus seinen Umsetzungen. Die nämliche Substanz haben DEMARCAY und auch MORRIS durch Digerieren von Acetessigäther mit wasserfreier Blausäure dargestellt, dieselbe aber ebenfalls nicht völlig isoliert. Bringt man die ätherische Lösung des Cyanhydrins mit Anilin zusammen, so bildet sich der *β-Cyan-β-Anilidobuttersäureäthyläther*, $CH_3—C(CN)(NH.C_6H_5)—CH_2—CO_2C_2H_5$, als rotgelbes, honigartig riechendes Öl, welches sich bei der Destillation zersetzt. Wenn man allmählich diesen Äther in kalte konzentrierte Schwefelsäure einträgt, so gewinnt man eine krystallinische Substanz, welche durch Umkrystallisieren aus Benzol in glänzenden weiſsen Blättchen vom Schmelzpunkte 125° erhalten wird und das normale Amid des aus dem Acetessigäther auf die angegebene Weise dargestellten Anilidonitrils vorstellt. Die Verbindung ist als der *Anilidobrenzweinaminsäureäthyläther* (α-Methyl-α-Anilidosuccinaminsäureäthyläther), $CH_3—C(NHC_6H_5)(CONH_2)CH_2.CO_2C_2H_5$, anzusehen und geht leicht und unter den verschiedenen Bedingungen, indem sich Alkohol daraus abspaltet, in *Anilidobrenzweinsäureimid* (α-Methyl-α-Anilidobernsteinsäureimid):

$$\begin{array}{l} CH_3C(NHC_6H_5)—CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad CO—NH——CO \end{array}$$

über. Diese Umwandlung wird durch längeres Erhitzen der Substanz mit Wasser, Alkohol, Ammoniak oder Anilin, sowie mit verdünnten Mineralsäuren oder Laugen bewirkt. Es krystallisiert in glänzenden weiſsen Prismen vom Schmelzp. 150° und geht sowohl mit Säuren, als auch mit Basen salzartige Verbindungen ein.

Das salzsaure Salz liefert eine leicht zersetzliche Platinchloriddoppelverbindung, in der wässerigen Lösung rufen Bleiacetat, Silbernitrat, Zinksulfat weiſse Niederschläge, Kupfersulfat eine grüne Fällung hervor. Die Silberverbindung zersetzt sich beim Erhitzen rasch unter Abscheidung von Silber. Chlorkalk färbt die wässerige Lösung des Imids tief braunrot.

Erwärmt man die Auflösung des β-Cyan-β-Anilidobuttersäureäthyläthers in konzentrierter Schwefelsäure einige Zeit, oder gieſst die Auflösung rasch in Wasser ein, oder erwärmt die dabei erhaltene wässerige, saure Flüssigkeit kurze Zeit, so wird daraus durch Ammoniak nicht Anilidobrenzweinaminsäureäthyläther, sondern Anilidobrenzweinsäureimid gefällt.

Das *Acetylderivat des Anilidobrenzweinsäureimids*, $C_{11}H_{11}(C_2H_3O)N_2O_2$, erhält man als glänzende weiſse Krystallnadeln vom Schmelzp. 235°, und das entsprechende *Benzoylderivat*, $C_{11}H_{11}(C_7H_6O)N_2O_2$, durch Digestion des Anilidoimids mit Essigsäureanhydrid, resp. mit Benzoylchlorid. Der Schmelzpunkt des Benzoylkörpers liegt bei 190°. Wohl charakterisierte dibenzoylierte Abkömmlinge des Anilidoweinsäureimids hat Vf. noch nicht erhalten, wohl aber Gemenge der Mono- und Disubstitutionsprodukte.

Das *Monomethylderivat* des Anilidobrenzweinsäureimids, $\begin{array}{l} CH_3—C(NHC_6H_5)CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \quad / \quad CO \\ \quad\quad\quad\quad CO——NCH_3 \end{array}$,

schmilzt bei 103°. Der *Nitrosoabkömmling* des Anilidoimids, $C_{11}H_{11}(NO)N_2O_2$, entsteht beim Versetzen der salzsauren Lösung des Imids mit Natriumnitrit in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 173°; der Körper wird von konzentrierter, phenolhaltiger Schwefelsäure tiefrot gefärbt. Die Auflöslichkeit des Nitrosokörpers in Alkalilauge deutet darauf hin, daſs die Nitrosogruppe in den Anilrest eingetreten ist und nicht in die Imidgruppe, so daſs für die Konstitution die Formel: $\begin{matrix} CH_2—C(NC_6H_5NO)CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CO—NH——CO \end{matrix}$ zu gelten hat. Die Überführung der Substanz in das Hydrazin gelang nicht. Auch das Monomethylderivat des Anilidobrenzweinsäureimids, $C_{11}H_{10}(CH_3)(NO)N_2O_2$, läſst sich in das Nitrosoderivat überführen; dasselbe stellt derbe, weiſse Nadeln vom Schmelzp. 147° vor und wird weder von Alkalien, noch von den gewöhnlichen verdünnten Mineralsäuren aufgenommen. Ihre Auflösungen färben sich beim Erhitzen gelb; mit Salzsäure gekocht, tritt Zersetzung ein, und es entstehen dabei Flüssigkeiten, deren Farbe sich fortwährend ändert, und welche zuletzt tief dunkelgrün wird. Digeriert man das monomethylierte Anilidobrenzweinsäureimid mit mehr als 3 Mol. Methyljodid einige Stunden bei 150° im geschlossenen Rohre, so erhält man zunächst ein Jodid, das sich durch frisch gefälltes Chlorsilber in das entsprechende Chlorid umwandeln läſst. Dieses ist eine leicht zerflieſsliche, krystallinische Masse, welche mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz von der Formel $C_{13}H_{22}N_2O_2Cl_2.PtCl_4$ liefert. Aus diesem Befunde ergiebt sich, daſs das Chlorid nach der Formel:

$$\begin{matrix} CH_3.C[N.C_6H_5.(CH_3)_2Cl].CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CO—N(CH_3)_2Cl——CO \end{matrix}$$

zusammengesetzt anzunehmen ist.

Beim Kochen des Anilidobrenzweinsäureimids mit Kalilauge entwickelt sich Ammoniak und wird unzweifelhaft das Kaliumsalz der Anilidobrenzweinsäure gebildet, welches sich jedoch nicht ohne weiteres isolieren läſst. Um zur *Anilidobrenzweinsäure* (α-Methyl-α-Anilidobernsteinsäure) zu gelangen, löst man Anilidobrenzweinsäureäthyläther in 4—5 Tln. Kaliumhydrat auf und erhitzt die Lösung zum Sieden. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird mit Salzsäure neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Aus dem Rückstande gewinnt man durch geeignete Behandlung von Alkohol und Äther die salzsaure Anilidobrenzweinsäure, welche noch durch Spuren Chlorkalium verunreinigt ist. Dieselbe besitzt die Zusammensetzung $\begin{matrix} CH_2—C(NH.C_6H_5HCl)—CH_2—COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$, und scheint mit 1 Mol. Wasser zu krystallisieren. Mit Kupfersulfat und Natriumacetat versetzt und gelinde erhitzt, scheidet die Auflösung der salzsauren Anilidobrenzweinsäure das normale Kupfersalz mit 1 Mol. Krystallwasser als hellbläulich grünen krystallinischen Niederschlag ab. Schwefelwasser zersetzt dieses Salz, und läſst sich aus der vom Schwefelkupfer abfiltrierten Flüssigkeit die Anilidobrenzweinsäure in weiſsen, bei 101—102° schmelzenden Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten. Die Säure löst sich farblos in Alkalilauge mit tief violetter Farbe in Ammoniak auf; in ihren wässerigen Lösungen rufen die Salze der schweren Metalle fast sämtlich krystallinische Niederschläge hervor. Anilidobrenzweinsäure reduziert FEHLING'sche Lösung bei längerem Erhitzen und auch Silbernitrat unter Bildung eines Silberspiegels. Ammoniakalische Lösungen der Säure geben mit Kupfersulfat oder Silbernitrat Fällungen der entsprechenden Metallammoniumverbindungen: $\begin{matrix} CH_3.C(NH.C_6H_5)—CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CO_2——Cl_2——CO_2 \end{matrix} + NH_3$, und $C_{11}H_{11}NO_4Ag_2 + NH_3$. Die bei der Analyse verschiedener Präparate des letzteren Salzes erhaltenen Zahlen deuten auch auf einen Gehalt von 2 Mol. NH_3 hin. Das Argentammoniumsalz ist ungemein leicht zersetzlich unter Abscheidung metallischen Silbers.

Wenn man das Cyanhydrin des Acetessigäthers in ätherischer Lösung 12—15 Stunden mit der äquivalenten Menge α-Toluidin in geschlossenen Flaschen bei ca. 90° digeriert, so gewinnt man ein spezifisch schweres rotbraunes Öl, in welchem unzweifelhaft der *β-Cyan-β-o-Toluidobuttersäureäther*, $CH_3.C.(CN)(NHC_7H_7)CH_2.COOC_2H_5$, enthalten ist. Durch Eintragen des roten Öles in konzentrierte Schwefelsäure gewinnt man *o-Toluidobrenzweinsäureimid* (α-Methyl-α-o-Toluidobernsteinsäureimid), $\begin{matrix} CH_3—CNH.C_6H_4.CH_3—CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CO——NH——CO \end{matrix}$, in weiſsen Nadeln vom Schmelzpunkte 181°.

Aus der Anilidobrenzweinsäure lassen sich durch Abspaltung von Wasser gut krystallisierende Kondensationsprodukte leicht erhalten. Bei ihrer trocknen Destillation be-

ginnt bei 130° ein Öl überzugehen, welches zu einer gelben krystallinischen Masse erstarrt; letztere wird nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 98° erhalten.

Dieser neue Körper ist wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$C_{11}H_{13}NO_4 = 2H_2O + C_{11}H_9NO_2$$

entstanden. Vf. nennt die Substanz vorläufig Kondensationsprodukt I der Anilidobrenzweinsäure. Aus seiner verdünnten alkalischen Lösung desselben fällt Schwefelsäure eine gut krystallisierende, bei 162—163° schmelzende Säure (Kondensationsprodukt II). Die Erforschung dieser Kondensationsprodukte wird der Zweck einer neuen Untersuchung sein. (Inaug.-Dissertat. 8. Juni 1885. Berlin. Erstes chem. Laborat. d. Univ.)

Kosta Jowanowitsch, *Über den Zerfall der Weinsäure bei Gegenwart von Glycerin in höherer Temperatur.* Ein Gemisch von 8 Tln. Weinsäure und 10 Tln. Glycerin wurde zunächst in einer Schale auf 140° C. erhitzt und darauf in einer Retorte der Destillation unterworfen. Dabei tritt die Bildung einer öligen Substanz ein, die im kälteren Teile des Retortenhalses zu einer prächtig krystallisierten wallratähnlichen Masse erstarrt. Bei 260° destilliert ein öliges, scharf riechendes Produkt, in welchem noch bedeutende Mengen des krystallisierten Körpers enthalten sind. Bei 260° quillt der Retorteninhalt auf und erstarrt plötzlich. Bei der Destillation entweicht reichlich Kohlensäure.

Die Krystalle erwiesen sich als *Brenztraubensäureglycid* vom Schmelzp. 78° und von der Zusammensetzung:

$$C_6H_8O_4 = \begin{matrix} CH_2—CH—CH_2—O—CO—CO—CH_3. \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{matrix}$$

Letztere Konstitution wird dadurch gerechtfertigt, daſs der Körper beim Erhitzen mit kohlensaurem Kalk in Glycerin und brenztraubensaures Calcium gespalten wird. Durch Natriumamalgam wird das Glycid in Milchsäure und eine ölige, nicht unzersetzt destillierbare Substanz, welche einen an Aceton erinnernden Geruch besaſs und nicht näher bestimmt werden konnte, umgewandelt.

Das bei 260° destillierende, scharf riechende Öl stellt ein kompliziertes Gemisch von Substanzen dar, in dem Brenztraubensäure, Akroleïn, kleine Mengen Glycerin nachgewiesen werden konnten. Der in der Retorte verbleibende Rückstand setzte der Reindarstellung unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen. Offenbar enthält er harzige, aus Akroleïn entstandene Produkte neben den von DEPLA (C. r. **49**. 216) schon beschriebenen Polyweinsäureglyceriden.

Die Entstehung dieser Substanzen zeigt, daſs der Zerfall der Weinsäure beim Erhitzen mit Glycerin ähnlich der Bildung der Ameisensäure aus Oxalsäure verläuft. Über eine Reihe von Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Ammoniak und Schwefelammonium auf Brenztraubensäureglycid entstehen, wird Vf. noch berichten. (Monatsh. f. Chem. **6**. 467—76. 11. Juni. [11. Juli.] Universit.-Lab. von BARTH.)

Ferdinand Erhart, *Über brenztraubensauren Glycidäther.* Der Vf. versuchte, durch Destillation von Glycerinsäure mit Glycerin den glycerinsauren Glycerinäther darzustellen, fand aber, daſs die Säure vor der Ätherifikation in Brenztraubensäure umgewandelt wird, so daſs brenztraubensaures Glycid entsteht. Dieser Äther bildet geruch- und farblose, lange, durchsichtige Nadeln, schmilzt bei 82° und siedet bei 240—241° ohne Zersetzung. Er ist in kaltem Wasser wenig löslich, läſst sich aber aus heiſsem leicht umkrystallisieren. Seine wässerige Lösung reagiert neutral, wird aber durch längeres Kochen vollständig verseift zu Glycerin und Brenztraubensäure. Der Äther zeigt groſse Neigung, sich mit Metalloxyden direkt zu verbinden und so in metallsubstituierte brenztraubensaure Glycerinäther überzugehen. So entsteht durch Einwirkung von Jodkalium die Kaliumverbindung nach der Gleichung:

$$CH_3.CO.CO—O—CH_2—\begin{matrix} CH.CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{matrix} + KOH = CH_3.CO.CO—O—CH_2—CHOH—CH_2OK.$$

Sie bildet seidenglänzende, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln. Die Calciumverbindung stellt durchsichtige, glänzende Krystalle dar, die an der Luft verwittern und im Wasser ziemlich löslich sind. Die Silberverbindung krystallisiert in büschelförmig verbundenen weiſsen Nadeln, die Kupferverbindung giebt tiefblau gefärbte, glänzende Krystallkrusten.

Bei der Einwirkung von Brom auf brenztraubensauren Glycidäther entsteht: *Dibrom-*

brenztraubensäure und eine ölige, bromhaltige, wahrscheinlich den Glycerinrest enthaltende Substanz.

Ist es nach diesen Resultaten sicher, dafs bei der Einwirkung von Glycerinsäure auf Glycerin, brenztraubensaurer Glycidäther entsteht, so kann es bei einem Vergleich der hier gemachten Mitteilungen mit den Angaben BÖTTINGER's über seine „*Glycuvinsäure*" nicht einen Augenblick zweifelhaft sein, dafs diese Substanz, welcher die Zusammensetzung $C_8H_{10}O_6$ zukommen soll, und welche er bei der Destillation von Glycerinsäure erhielt, identisch mit dem brenztraubensauren Glycid ist. Eine Glycuvinsäure existiert nicht, die Interpretationen BÖTTINGER's sind unzutreffend, seine Analysen mit unreinem, teilweise verseiftem brenztraubensauren Glycidäther vorgenommen. Die angeblichen glycuvinsauren Salze finden ihre Erklärung in der Existenz der metallsubstituierten brenztraubensauren Glycerinäther.

Es gelang dem Vf. bei mehrfachen Versuchen nicht, durch Destillation der zur vorliegenden Arbeit verwendeten (aus glycerinsaurem Kalk durch Oxalsäure dargestellten) reinen Glycerinsäure, Glycuvinsäure (brenztraubensauren Glycidäther) zu erhalten. Stets wurden nur die von MOLDENHAUSER (LIEB. Ann. **131**. 323) nachgewiesenen Zersetzungsprodukte der Glycerinsäure, nämlich: CO_2, Essigsäure, Brenzweinsäure und Brenztraubensäure erhalten. BÖTTINGER stellte die Glycerinsäure aus ihrem Bleisalze dar. MOLDENHAUSER wies nach, dafs selbst weifses glycerinsaures Blei noch Glycerin zurückhalte, wonach sich das Auftreten von brenztraubensaurem Glycidäther bei der Destillation von Glycerinsäure aus glycerinsaurem Blei von selbst erklärt.

In der That genügte es, obiger reinen, aus Calciumglycerat dargestellten Säure 1—2% Glycerin zuzusetzen, um in den Destillationsprodukten sofort brenztraubensauren Glycidäther nachweisen zu können. Ebenso leicht läfst sich erkennen, dafs das von SCHLAGDENHAUFFEN (Compt. rend. **74**. 672) aus Weinsäure und Glycerin dargestellte sogenannte „*Pyruvin*" $C_6H_{10}O_5$ nichts anderes ist, als brenztraubensaures Glycid.

Ein Vergleich zwischen, aus Weinsäure und Glycerin, zu diesem Zwecke dargestelltem „Pyruvin" und dem aus Glycerinsäure und Glycerin erhaltenen Ester, stellte dies zweifellos fest. (Monatsh. für Chem. **6**, 511—518. [2.] Juli. Prag. Universitätslaboratorium.)

Konrad Natterer, *Notiz über Parachloraldehyd.* Der Vf. hat vor einigen Jahren (**82**. 690) über die Bildung eines in Nadeln krystallisierenden Polymeren des Monochloraldehyds berichtet. Eine nochmalige Dampfdichtebestimmung ergab für dieses Produkt die dreifache Formel des Monochloraldehyds $(C_2H_3ClO)_3$. Es läfst sich im Vakuum ohne Dissociation vollständig vergasen und entspricht vollständig dem Paraldehyd. Es ist ein Trichlorsubstitutionsprodukt des letzteren. (Monatsh. f. Chem. **6**. 519—522. [2. Juli]. Wien.)

A. M. Béhal, *Synthese eines Ketons mittels eines Kohlenwasserstoffes der Acetylenreihe.* Der Kohlenwasserstoff, dessen sich der Vf. bediente, war das Önanthyliden. Dieses wurde aus Önanthol bereitet, indem man dasselbe zunächst durch Phosphorchlorid in Önanthylenchlorid $C_7H_{14}Cl_2$ umwandelte, dieses durch alkoholisches Kali in Chlorönanthylen $C_7H_{13}Cl$ überführte und letzteres endlich in einer geschlossenen Röhre mit alkoholischem Kali auf 140—150° erhitzte. Das so dargestellte Önanthylen löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure. Wird diese Lösung mit dem zwanzigfachen Volum Wasser verdünnt und destilliert, wobei man einen Luftstrom hindurchleitet, so erhält man im Destillat ein aufschwimmendes farbloses Öl von penetrantem Geruch. Dieses destilliert nach gehöriger Reinigung bei 147—148° und hat die Formel eines Ketons $C_7H_{14}O$. Auch in seinem chemischen Verhalten gleicht es den Ketonen.

Es reduziert nach längerem Sieden kaum das ammoniakalische Silbernitrat, ebensowenig die FEHLING'sche Lösung. Die Verbindung mit Natriumdisulfit in gesättigter Lösung erfolgt langsam, wobei eine gallertartige Substanz entsteht. Wird letztere abfiltriert, getrocknet und mit siedendem Alkohol aufgenommen, so scheiden sich beim Erkalten krystallinische Blättchen aus. Durch Chromsäure wird das Keton zu Essigsäure und Valeriansäure oxydiert:

$$C_7H_{14}O + 2CrO_3 = Cr_2O_3 + C_2H_4O_2 + C_5H_{10}O_2.$$

Hieraus ergiebt sich die Konstitution des Önanthylidens und infolgedessen auch des Önanthols, sobald man die Natur der Valeriansäure festgestellt hat. (Journ. Pharm. Chem. [5] **12**. 155—58. August.)

Kleine Mitteilungen.

Herstellung von Satinpapier. Zur Herstellung des neu erfundenen belgischen Satinpapieres, welches das Ansehen von Seide oder Satin hat, wird folgende Vorschrift gegeben. Gewöhnliches geleimtes und satiniertes Papier wird mit einem Firnis von fein gemahlenem Zinkweifs auf die bekannte Weise überzogen und mit mittels Anilin gefärbtem Asbest bestäubt. Die getrockneten Bogen werden satiniert. Hat man keine Satiniermaschine zur Verfügung, so kann man sich in folgender Weise helfen. Auf einen möglichst glatt polierten lithographischen Stein wird ein Brei von fein gepulverter Oxalsäure und wenig Wasser aufgetragen und mittels eines glatt abgeschnittenen, mit Wollenzeug überzogenen breiten Korkes mit möglichst geringem Drucke so lange verrieben, bis die Oberfläche des Steines glatt und glänzend wie Spiegelglas geworden ist. Auf die so vorbereitete Fläche des Steines legt man das Papier mit der gefärbten Seite und läfst eine Presse passieren. Die Asbestfasern breiten sich bei der Pressung auf dem Papiere aus und bringen so den seidenartigen Glanz hervor. (Lithogr. and Printer; Chem. techn. Central-Anz. **3**. 341.)

Eine goldähnliche Legierung erhält man durch Mischen von 16 Tln. Kupfer, 1 Tl. Zink und 7 Tln. Platin. Diese Metalllegierung ist dem Golde so ähnlich, dafs dieselbe ihrer Geschmeidigkeit wegen zu Verzierungen angewandt wird. Dieses Metall kann zu feinen Blättern geschlagen und zu den feinsten Drähten ausgezogen werden, wenn es eisenfrei ist, denn $^1/_{2000}$ Eisengehalt benimmt demselben einen bedeutenden Teil seiner Geschmeidigkeit. Es verändert sich nicht an der Luft und wird auch nicht von Salpetersäure angegriffen. Bei der Darstellung dieser Legierung wird zuerst Kupfer und Platin unter einer Bedeckung von Kohlenpulver mit Borax als Flufs zusammengeschmolzen. Hierauf wird aufserhalb des Feuers in dieser flüssigen Masse das Zink hinzugesetzt, wobei die Masse gut umgerührt wird. (Techniker 1885. 199.)

Honigwein (Meth). DZIERZON, der berühmte Bienenzüchter, macht in der Allgem. Ztg. für Land- und Forstw. folgende Mitteilungen: Es giebt einen Honigwein, welcher dem besten Madeira gleichkommt. Zwar ist die Bereitung mit mehr Mühe verbunden, aber einige Jahre auf Flaschen abgelegen, ist er wert, an Fürstentafeln getrunken zu werden. Im blanken kupfernen Kessel mische man $12^1/_2$ kg Honig mit 55 l Wasser, lasse es gelinde sieden und schäume es dabei ab. Nach einer halben Stunde schütte man nach und nach $1^1/_2$ kg fein gestofsene Kreide unter beständigem Umrühren hinzu. Die sich davon auf der Oberfläche bildende zähe Materie schöpfe man ab, und wenn nichts mehr zum Vorscheine kommt, giefse man die Flüssigkeit in ein hölzernes Gefäfs, damit durch Ruhe und Erkalten die Kreide sich zu Boden setzt. Die Flüssigkeit wird dann behutsam abgegossen, dafs alle Kreide zurückbleibt, wieder in den gereinigten Kessel gethan, und erhält eine Zumischung von 3 kg fein pulverisierter, gut ausgebrannter Holzkohle, womit die Mischung gelinde gekocht wird. Nun wird sie zum zweiten Male in das gereinigte hölzerne Gefäfs gegossen, abgekühlt, sodann durch einen Spitzbeutel von Filz oder Flanell filtriert. Sie wird dann wiederum in den Kessel gethan und bis zum Sieden erhitzt. Unterdes nimmt man das Weifse von 25 Hühnereiern, schlägt es mit Wasser zu Schaum und setzt es der Flüssigkeit nach und nach zu. Dadurch wird dieselbe vollkommen gereinigt, indem das Eiweifs die etwa zurückgebliebenen Kohlenteilchen und alle sonstigen Unreinigkeiten aufnimmt und als Schaum abnehmen läfst. Die Kreide nimmt die Säure, und Kohle den Wachsgeschmack weg. Hat nach dem Zusetzen des Eiweifs die Flüssigkeit noch eine Stunde gelinde gekocht, so läfst man sie erkalten, füllt sie auf ein Fafs, doch nicht ganz voll, so dafs ein kleiner Raum am Spundloche bleibt, deckt das Spundloch mit einem Stückchen reiner Leinwand zu und überläfst es der Selbstgärung. Weiter verfährt man wie bei der Methbereitung. Im Fafs geklärt und auf Flaschen gefüllt, hält sich der Wein über 50 Jahre. Kühle Keller von 3—4° Wärme sind eine Hauptsache dabei. Die Flaschen werden in feuchten Sand gethan, welcher von Zeit zu Zeit mit Salzwasser begossen wird. (Ind.-Bl. **22**. 262.)

Hopeïn, das narkotische Alkaloid von Humulus Lupulus L. Die Darstellung dieses Alkaloides in krystallisiertem Zustande hat wohl nur deshalb auf sich so lange warten lassen, weil die meisten Hopfensorten nur Spuren davon enthalten und erst bei Bearbeitung sehr grofser Mengen des amerikanischen, wilden Hopfens die Isolierung des Alkaloides ermöglichte. — Die Kenntnisse über die krystallisierbaren Bestandteile des Hopfens, besonders die Hopfenalkaloide, waren bisher nur gering, und obgleich die Existenz eines narkotischen Alkaloides längst vermutet wurde, gelang der Nachweis und die Abscheidung nicht.

Da das Hopeïn nach den vorliegenden spärlichen Berichten von SMITH, WILLIAMSON, MYERS und SPRINGMÜHL in reinem Zustande an energischer Wirkung dem Morphin nicht nach-

steht und sich doch von diesem nicht unwesentlich unterscheidet, so verdient das neue Alkaloid Beachtung, da es möglicherweise zu hoher Bedeutung in der Pharmazie gelangen wird.

Im deutschen Hopfen ist das Hopeïn sehr spärlich enthalten, und aus einigen Sorten englischen Hopfens konnte es zu 0,05 p. c. gewonnen werden; aus amerikanischem wilden Hopfen isolierte WILLIAMSON bis 0,15 p. c. reinen, krystallisierten Hopeïns. Die chemische Untersuchung und Feststellung der Formel des Hopeïns sind noch nicht abgeschlossen und mit Spannung zu erwarten. Physiologische Versuche bezüglich der toxischen Wirkung auf Menschen und Tiere liegen bereits vor. — Reines Hopeïn in glänzenden weißen Nadeln oder als weißes krystallinisches Pulver löst sich sehr schwer in Wasser (es scheinen 800 Tle. bei 15° erforderlich zu sein), in etwa 50 Tln. Alkohols von 15° und aus der heißen, konzentrierteren alkoholischen Lösung krystallisiert es aus.

Zur Darstellung wurde der stark zusammengepreßte wilde amerikanische Hopfen in großen kupfernen, gut verzinnten Dampftöpfen mit einer 16-prozentigen Traubenzuckerlösung unter Zusatz von etwas Essigsäure 24 Stunden mazeriert, dann 6 Stunden lang unter Druck gekocht, koliert und abgepreßt. Die Flüssigkeit wird durch Kohle filtriert und im Vakuum bis zur Krystallisation des Zuckers verdampft. Aus dem Rückstande wird mit absolutem Alkohol das Hopeïn unrein extrahiert, die Lösung filtriert und verdampft. Durch wechselnde Behandlung des Rückstandes mit Äther und schwach alkalischem Wasser wurden die Beimischungen entfernt, und das Alkaloid schließlich durch oft wiederholtes Lösen und Krystallisieren aus Alkohol rein erhalten.

Die Existenz eines narkotischen Hopfenalkaloides wurde zuerst dadurch konstatiert, daß das im Vakuum konzentrierte englische Bier (wenn stark gehopft) stark narkotische Wirkung zeigte, und diese Thatsache führte auch zur Methode der Darstellung mittels Extraktion mit Zuckerlösung. Die Versuche der direkten Extraktion mit Alkohol führten nicht zum Ziele, weil große Mengen anderer Bestandteile extrahiert werden, die sich vom Hopeïn nicht trennen ließen.

Nach den Versuchen von SMITH zeichnet sich Hopeïn durch seine rein narkotische Wirkung aus, die bei Kindern schon nach 0,001 sich kundgiebt. Dosen von 0,005 bis 0,01 ließen bei Erwachsenen die schlafbringende Wirkung nicht verkennen, und Dosen von 0,01 bis 0,03 zeigten unfehlbar narkotische Wirkung auf alle Individuen, welchen SMITH Hopeïn verabreichte. 0,05 führten beim Experimentator zu akuten Vergiftungserscheinungen, und scheint es, daß die Dosis toxica für Erwachsene nicht hoch über 0,1, für Kinder wohl unter 0,06 liegt. — Die Versuche, das Hopeïn aus dem Hopfenmehl (Lupulin) darzustellen, befriedigten bisher nicht. (Pharm. Ztg. für Rußl. **30.** 620.)

Über das Schmelzen, Gießen, Entphosphorn und Platinieren von Iridium, von NELSON W. PERRY. Der Vf. bespricht zunächst das Vorkommen und die Eigenschaften des Iridiums. Das Metall findet sich als Platiniridium und Osmiumiridium oder Osmirid vornehmlich in Kalifornien, Oregon, Rußland, Ostindien, Borneo, Südamerika, Kanada und Australien. Die Hauptquellen für die Gewinnung sind Staraust, Kyschtinsk und Katharinenberg im Ural, von denen der letztere Ort jährlich ca. 200 Unzen liefert. In zweiter Linie kommt Kalifornien für die Produktion des Iridiums in betracht, indessen ist wahrscheinlich, daß dasselbe bei steigender Nachfrage die Hauptquelle wird, und daß Oregon, Washington und die westliche Küste von Britisch-Amerika nicht viel zurückstehen werden. Hier findet sich Osmirid in fast allen goldführenden Regionen. In Kalifornien ist es reichlicher in den nördlichen Distrikten, als in den mittleren und südlichen, und am reichlichsten in den Sandablagerungen nahe Port Oxford. Die Zusammensetzung des Osmirids ist 70—75 p. c. Iridium, 18—20 p. c. Osmium und wechselnde Mengen von Platin, Ruthenium, Rubidium, sowie oft Spuren von Eisen und Kupfer. Bei starkem Erhitzen in der Luft oder im Sauerstoffe wird das Osmium als Osmiumsäure verflüchtigt. Iridium ist bekanntlich eines der schwer schmelzbarsten Metalle. Nach VIOLLE schmilzt das reine Metall bei 1950° C. (Platin bei 1750° C.)

Osmirid legiert sich nicht mit Platin, Gold, Zinn, Eisen, Nickel, Kobalt oder Silber, wohl aber das reine Iridium mit Platin. Beim Erhitzen von Zink mit Osmirid in Gegenwart von Chlorammonium scheint sich das Mineral mit großer Leichtigkeit und unter Entwicklung von Hitze zu lösen.

Beim nachfolgenden Behandeln mit Schwefelsäure löst sich das Zink, wobei das Iridium in feinster Verteilung hinterbleibt. Dies ist das beste Verfahren, um das Mineral für chemische Einflüsse zugänglich zu machen.

Bis in die neueste Zeit ist fast allgemein angenommen, daß Iridium mit Gold legierbar ist, was indes, wie schon bemerkt, nicht der Fall ist. Wegen seines hohen spes. Gewichtes hinterbleibt es beim Goldwaschen mit dem Golde, von dem es schwer zu trennen ist. Wird dann das Gold in Barren gegossen, so schließt es die Iridiumkörnchen ein, wodurch seine Brauchbarkeit zu Münz- und Juwelierzwecken beeinträchtigt wird, indem durch die scharfen Ecken der Körner die Werkzeuge, mit denen man das Gold bearbeitet, zerstört werden. HOLLAND löst das zur Verarbeitung auf Federn bestimmte Gold und filtriert es, um es frei von Iridium zu bekommen,

welches selbst in den geringsten Quantitäten das Gold zur Herstellung von Federn unbrauchbar macht. Das Iridium läßt sich mittels des gewöhnlichen Silberlotes leicht mit Gold zusammen löten.

Die hauptsächlichste Anwendung findet Osmirid bekanntlich als sog. Diamantspitze der Goldfedern. Zu dem Ende wird das sorgfältig ausgewählte Osmiridkorn an die Goldfedern angelötet, dann in 2 Tle. gesägt, welche die Spitzen der Feder vorstellen, und darauf in die geeignete Form geschliffen. Eine gute Diamantfeder kann mindestens 20 Jahre benutzt werden. Bekannt ist weiter die Verwendung des Iridiumsesquioxydes als vorzügliche schwarze Porzellanfarbe, und die der Platiniridiumlegierung zur Herstellung von Normalmassen.

Eine weitergehende Anwendung konnte Osmirid nur finden, wenn es gelang, dasselbe zu schmelzen. In dieser Richtung sind viele Versuche gemacht, besonders von dem Fabrikanten goldener Federn, G. W. SHEPPARD, der von 1842 bis zu seinem 1862 erfolgten Tode sich mit diesem Problem beschäftigte, aber erst seinem Nachfolger, J. HOLLAND, war es bekanntlich vorbehalten, dasselbe zu lösen, und zwar dadurch, daß er das Mineral mit Phosphor zusammen schmolz.

Das phosphorhaltige Iridium ist in der Weißglut leicht schmelzbar, indes ist dieser Umstand ein Hindernis für die Anwendung zu elektrischen Zwecken. DUDLEY zeigt aber, daß beim Erhitzen des Metalles mit Kalk der Phosphor vollständig entfernt wird. Zu dem Ende wird das phosphorhaltige Metall zunächst in einem gewöhnlichen Ofen möglichst hoch erhitzt und dann, wenn es keinen Phosphor mehr verliert, in einen elektrischen Ofen mit Kalktiegel gebracht und hier bis zum Austreiben der letzten Spuren von Phosphor erhitzt. Für Verwendung, bei denen es nicht großer Hitze unterliegt, wird das Metall, mit Phosphor zusammengeschmolzen, in die gewünschte Form gegossen und darauf mechanisch weiter verarbeitet. Zunächst fand das gegossene Iridium Anwendung zur Herstellung von MCKINNON'S Federspitzen. Dieselben werden gewonnen, indem das geschmolzene Metall zwischen zwei Eisenplatten zu einer Platte von geforderter Dicke ($^1/_{32}$ in = 0,08 cm) gegossen wird.

Während des Erstarrens des Iridiums wird es zwischen den Eisenplatten einem starken Drucke unterworfen, wodurch die Poren geschlossen werden, und ein kompaktes Gußstück entsteht. Die Iridiumplatte wird in kleine unregelmäßige Stücke gebrochen, welche, an einen Messingstreifen angelötet, durch Halten gegen eine an der Oberfläche mit Korund- oder Diamantstaub versehene rotierende, kupferne Polierscheibe glatt geschliffen werden. Die Scheibe macht 800 bis 1000 Umdrehungen in der Minute. Die Stücke werden dann durch einen aufrecht gestellten Diamantbohrer, der 900 Umdrehungen pro Minute macht, angebohrt, worauf die Herstellung der Löcher mittels eines kupfernen Drahtes, der 3500 Umdrehungen pro Minute macht, und unter Zuhilfenahme von Baumwollsamenöl und Diamantstaub, beendet wird. Hierauf wird das noch unregelmäßig geformte durchbohrte Stück Iridium, nachdem das Messing durch Salpetersäure gelöst ist, an die Feder gelötet, auf schnell rotierenden Kupferwalzen geformt und schließlich gespalten durch eine Kupferscheibe, welche 2500 Umdrehungen pro Minute macht, und hierbei mit ihrer Kante ein Gemisch von Baumwollsamenöl und Diamantstaub berührt. (Schluß folgt.)

Beschwerung der Seide, von THOMAS WARDLE. Färben ist ein wichtiger Teil der Herstellung seidener Waren und erfordert große praktische Erfahrung. Es gehört indessen noch etwas anderes dazu, als Farbenkenntnis, etwas, was mindestens ebenso wichtig ist, als diese und was in keiner Webschule gelehrt wird; das ist das Verfahren, Seide durch fremde Substanzen schwerer zu machen. Seide enthält eine Art Gummi oder Harz bis etwa zum vierten Teile ihres Gewichtes, und wenn sie zur Kette für schwarze Stoffe verwendet werden soll, wird diese Substanz durch heiße Seife herausgewaschen, so daß von einem Pfunde (16 Unzen) nur ca. 12 Unz. verbleiben. Seit undenklichen Zeiten war es Gebrauch, zu diesen 12 Unzen 1—4 Unzen einer schweren Substanz hinzuzufügen, um sie wieder auf ihr früheres Gewicht zu bringen, variierend, je nach der Güte des zu fabrizierenden Artikels. Dies geschieht mit Kettenfäden, und da diese zum größten Teil den Schuß decken, so daß dieser nicht glänzend zu sein braucht, hat man dafür ein anderes Färbeverfahren angenommen. Das Harz oder der Gummi wird nicht herausgewaschen, wenn die Seide gefärbt wird, so daß, da diese Stoffe sehr leicht schwere Substanzen annehmen, eine Gewichtserhöhung von 4—8 Unzen einfach auszuführen ist. Diese Vergrößerung eines Pfundes Seide auf 20—24 Unzen erscheint auf den ersten Anblick unsolid, man muß indessen berücksichtigen, daß die Farbe sich auf reiner Seide nicht so gut hält, wie auf der in vorstehender Weise präparierten, und daß ein schönes Schwarz in Seide, ebenso wie in Tinte nur durch die Vereinigung von Eisensalz und Gerbsäure hergestellt wird. Die Säure besitzt die Eigenschaft, sich mit der Seidenfaser zu verbinden, und erhöht natürlich um ihr Gewicht die Schwere der Seide. Schwarz, ohne Gerbsäure gefärbt, fällt mehr oder weniger unecht aus, ja, ein schönes Schwarz ohne diese künstlichen Gewichtserhöhungen herzustellen, ist bis jetzt noch nicht erfunden worden. Wo also Dauerhaftigkeit der Farbe verlangt wird, ist das „Beschweren" nicht allein erlaubt, sondern sogar notwendig.

Es erscheint aber selbstverständlich, daß dieses Verfahren Thür und Thor für Fälschungen öffnet, und schließlich sind dieselben auch nicht ausgeblieben. Bis 1857 konnte schwarz nicht

auf entharzte Seide zu einem höheren Gewichte als 16 Unzen per Pfund, also pari, gefärbt werden; da ereignete sich ein Zufall, der, wie ja so oft in der Fabrikation zu einem vollständigen Umschwunge führte. Zu jener Zeit war Napoleonblau, was trotz seines Namens ein preußisches Blau ist, eine sehr beliebte Farbe. Es wurde in der üblichen Weise produziert, d. h. durch Beizen der Seide mit Eisensalz und weitere Behandlung mit blausaurem Kali. Späterhin erfand man verschiedene Verbesserungen in der Herstellung dieser Farbe, von denen die wichtigste der Ersatz des gelben durch rotes Blutlaugensalz und der Zusatz einer Zinnchlorürlösung zu dem Eisensalzbade war, wodurch ein festeres und brillanteres Blau hervorgebracht wurde.

In einer kleinen Fabrik in Krefeld geriet nun zufällig ein Stück Seide, welches schwarz gefärbt werden sollte, in das blausaure Kali, und als der Irrtum bemerkt und es in die schwarze Farbe gelegt war, fand man, daß das Schwarz nicht allein glänzender als sonst, sondern auch der Stoff schwerer und durch die Ausdehnung der Fasern voller geworden war. Das Experiment wurde wiederholt, es stellte sich ein Mehrgewicht von 2 Unzen per Pfund heraus und seitdem ist „Schwarz" auf 18 Unzen per Pfund herauf gefärbt. Damit war indes das Höchste noch nicht erreicht. Das neue Verfahren wurde allgemein angenommen und mit der Zeit so ausgedehnt, daß Färber in Deutschland und Frankreich keine Schwierigkeiten mehr finden, das Gewicht eines Pfundes gekochter Seide bis zu 40 Unzen, Souplesseide auf 120 Unzen und gesponnene Seide sogar bis auf 150 Unzen zu erhöhen. (Centralbl. f. Textilind.; Ind.-Bl. 22. 180.)

Inhalt: Béhal, A. M., Synthese eines Ketons mittels eines Kohlenwasserstoffes der Acetylenreihe 812. — Berthelot, Einw. von Alkalien auf Phenole 804. — Divers, E., und T. Haga, Einw. von Zinnchlorür auf Salpetersäure 805. — Eder, J. M., Chem. Wirkung des Lichtes 801. — Elbs, K., Synthese mittels Chloraluminium 806. — Erhart, F., Brenztraubensaurer Glycidäther 811. — Goldähnliche Legierung 813. — Guyot, P., Zersetzung des Jodkaliums 806. — Henry, L., Methylenderivate 808. — Honigwein (Meth) 813. — Hopein, das narkotische Alkaloid von Humulus Lupulus L. 813. — Jesserich, Luftanalysen in hohen Regionen 805. — Jowanowitsch, K., Zerfall der Weinsäure bei Gegenwart von Glycerin in höherer Temperatur 811. — Klobukow, N. v., Molekularstruktur und Lichtabsorptionserscheinungen 802. — Kulisch, P., Einwirkung des Phosphorwasserstoffes auf Metallsalzlösungen 805. — Lecoq de Boisbaudran, Fluorescenz der seltenen Erden 806. — Moissan, H., Darst. des Chromsäurehydrates 806. — Natterer, K., Parachloraldehyd 812. — Perkin, W. H., Magnetische Zirkularpolarisation 801. — Perry, N. W., Schmelzen, Gießen, Entphosphorn und Platinieren von Iridium 814. — Reyer, E., Über Erstarren 802. — Satinpapier 813. — Saytzeff, A., Oxydation der Ölsäure 808. — Schiller-Wechsler, M., Synthese einer Anilidobrenzweinsäure 809. — Stohmann, F., und P. Rodatz, Kalorimetrische Untersuchungen 803. — Stohmann, F., und H. Wilsing, Kalorimetrische Untersuchungen 803. — Tiffereau, Wirkung des Sonnenlichtes auf Salpetersäure u. Schwefelkohlenstoff 805. — Traube, J., Einfluß der Temperatur auf den kapillaren Randwinkel 801. — Walter, D. J., Voltameter 801. — Wardle, Th., Beschwerung der Seide 815. — Willgerodt, C., Anw. von Elementen etc. zur Halogenübertragung 807.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraße 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 9 ist soeben zur Ausgabe gelangt.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Hierbei eine Beilage der Platin-Affinerie und Schmelze von **G. Siebert** in Hanau a. M.

№ 44. **Chemisches** 4. November 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

W. Lossen, *Über Molekular- und Atomvolum.* Der Vf. sucht auf grund der in den letzten Jahren von verschiedenen Autoren angestellten Beobachtungen darzuthun, dafs die verbreitete Anschauung, das Molekularvolum lasse sich als die Summe konstanter oder innerhalb gewissen Grenzen wechselnder, von der Sättigung der mehrwertigen Atome abhängiger Atomvolume darstellen, unhaltbar ist. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Strafsburg 1885. 363.)

Paul Wulf, *Beiträge zur Kenntnis der fraktionierten Destillation.* Vf. hat seine Versuche 1. mit Gemischen, welche sich durch fraktionierte Destillation trennen lassen, und 2. mit Flüssigkeiten, die durch Fraktionieren nicht trennbare Gemische geben, angestellt. Zur Bestimmung der prozentischen Zusammensetzung der Destillate diente die von H. LANDOLT aufgestellte optische Analyse, die bei der Untersuchung von Gemischen zweier Körper bedeutende Vorzüge vor der Elementaranalyse hat, indem sie die Zusammensetzung des Gemisches ebenso genau wie diese angiebt und dazu weit weniger Zeit in Anspruch nimmt. Man hat nur den Brechungsexponenten des Gemisches zu bestimmen, die Temperatur bei der Ablesung des Winkels der kleinsten Ablenkung zu beobachten und bei derselben Temperatur das spezifische Gewicht des Gemisches zu bestimmen, wenn beide von den reinen Substanzen bekannt sind. Die ersten Versuche wurden mit Mischungen von Äthyl- und Amylalkohol ausgeführt. Ersterer siedete bei 78,5°, letzterer bei 131,5°. Von beiden wurde der Brechungsindex (n) und die Dichte d) bestimmt; der brechende Winkel des Prismas ist mit δ, der Winkel der kleinsten Ablenkung mit α und die Temperatur, bei der α und d bestimmt sind, mit t bezeichnet. Der reine Äthyl- und Amylalkohol zeigten folgende Eigenschaften:

	α	δ	n	t	d^1	$\frac{n-1}{d}$
Äthylalkohol	25°30′	59°53′	1,3585	26,8°	0,7894	0,4541
Amylalkohol	29°25′	59°53′	1,4081	19,0°	0,8129	0,5020

Die Versuche mit diesen beiden Körpern ergaben, dafs die Angabe ALDENKORTT's (Inauguraldissertat. Bonn 1865), wonach der niedriger siedende Körper weit schwerer rein zu erhalten ist, als der weniger flüchtige, sich vollkommen bestätigt.

Mischungen von Äthylenchlorid (Siedepunkt 84,2°) und Chloroform (bei 61,5° C. siedend), lassen sich durch fraktionierte Destillation nur sehr schwierig trennen. Dennoch ist bei dem geringen Unterschiede der Siedepunkte beider Körper die Ausbeute, welche man mit Hilfe der wenig zeitraubenden „Restmethode" erhält, eine keineswegs unbedeutende.

[1] Die spezifischen Gewichte sind auf Wasser von 20° bezogen.

Gefunden wurde für:

	α	δ	n	t	d	$\frac{n-1}{d}$
Chloroform	31°59′	59°53′	1,4396	26,6°	1,4678	0,2995
Äthylenchlorid	32°5′	59°53′	1,4408	25,2°	1,2461	0,3537.

Des weiteren wurde das Verhalten der Mischungen von Alkohol mit Benzol, und Alkohol mit Toluol studiert. Für Benzol und Toluol wurden zunächst die folgenden Werte festgestellt:

	α	δ	n	t	d	$\frac{n-1}{d}$
Benzol	37°6′	59°52′	1,5005	19,8°	0,8805	0,5684
Toluol	36°48′	59°52′	1,4932	16,6°	0,8695	0,5717.

Bei einem Gemische gleicher Teile von Alkohol und Benzol überwiegt in den ersten Portionen des Destillates nicht der Alkohol, sondern das Benzol, während die letzten Portionen verhältnismäfsig wenig Benzol enthalten. Aus den Resultaten ergiebt sich ferner, speziell aus der Erniedrigung des Siedepunktes, dafs beide Flüssigkeiten ein Gemisch geben müssen, aus dem durch Destillation beide Körper nicht abgeschieden werden können, d. h. ein Gemisch, welches sich wie eine chemische Verbindung bei der Destillation verhält. Das Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Benzol siedete bei 68—69,8°. Andererseits stellte es sich heraus, dafs, je nachdem der eine oder der andere Körper im Überschusse in der ursprünglichen Mischung vorhanden war, sowohl der Alkohol, als auch das Benzol im Rückstande blieben und vollständig rein erhalten werden können, eine Erscheinung, die im Gegensatze zu den von der fraktionierten Destillation herrschenden Ansichten steht.

Das eigentümliche Verhalten der Gemische von Alkohol und Benzol bei der fraktionierten Destillation findet man bei Mischungen von Alkohol und Toluol wieder. Ein Gemisch von gleichen Teilen beider fängt schon bei 77° zu sieden an. Wie ein Gemisch von 34 Tln. Alkohol und 66 Tln. Benzol durch Destillation sich als nicht zerlegbar erwiesen, ebenso ein Gemenge von 64,8 Tln. Alkohol und 32,2 Tln. Toluol. Jedoch scheint dieses Verhalten nicht die Folge chemischer, sondern physikalischer Wirkungen zu sein. (Inaug.-Dissertat. 26. Juni 1885. Berlin, physikal.-chem. Laborat. der landwirtschaftlichen Hochschule.)

4. Organische Chemie.

G. Th. Gerlach, *Über Alkohol und Gemische aus Alkohol und Wasser.* (Schlufs zu S. 742.) V. *Spannkraft der Dämpfe des absoluten Alkohols und seiner wässerigen Lösungen bei der Temperatur des siedenden Wassers und 760 mm Barometerstand.* Auf die Ermittelung der Spannkraft der Dämpfe von wässerigen Alkoholgemischen bei der Temperatur des Wasserdampfes und dem herrschenden Barometerstande gründet sich das GEISSLER'sche Vaporimeter. PFLÜCKER und GEISSLER haben für die Spannkraft der luftfreien Dämpfe des absoluten Alkohols bei 100° C. als Mafs eine Quecksilbersäule gefunden, deren Länge bei 0° C. 1691,2 mm beträgt und für die Zunahme der Spannkraft des Alkoholdampfes in der Nähe von 100° für jeden $^1/_{10}$° C. 5,81 mm (POGG. Ann. **92**. 210.) Die Versuche über die Spannkraft der Dämpfe aus Alkohol-Wassergemischen wurden bei 754,6 mm B. vorgenommen, sie ergaben (l. c. 219) folgende Resultate:

Gewichtsproz. Alkohol	Spannung im Quecksilberdrucke
0,0	754,6
9,87	1044,5
25,08	1286,8
42,64	1422,6
64,08	1544,7
100	1679,6.

Der Alkoholgehalt in den Dämpfen ist gröfser, als in der verbleibenden Flüssigkeit.

VI. *Spannkraft der Dämpfe des absoluten Alkohols und seiner wässerigen Lösungen zwischen 0° C. und den betreffenden Siedepunkten.* Hierzu vergl. REGNAULT, über die Spannkraft des Dampfes des absoluten Alkohols bei —20° C. bis +155° C. (C. r. **50**. 1063 u. POGG. Ann. **111**. 407); WÜLLNER, Spannkraft des Alkoholdampfes von Gemischen

aus Alkohol und Wasser bei gleichen Temperaturen (Pogg. Ann. **129**. 353). Wüllner fand die Verhältniszahlen der Spannkräfte der Gemische zu der Summe der Spannkräfte des Alkohols und des Wassers bei denselben Temperaturen gemessen, bei allen Druckverhältnissen konstant, und zwar für die Gemische von:

100	Wasser	+ 800	Alkohol	konstant	= 0,677
100	„	+ 400	„		= 0,657
100	„	+ 200	„		= 0,630
100	„	+ 100	„		= 0,595
100	„	+ 50	„		= 0,540.

Hieraus geht hervor, dafs das Verhältnis des Alkoholdampfes zu dem Wasserdampfe im Dampfgemische bei allen Temperaturen dasselbe bleibt, keineswegs ist aber damit gesagt, dafs das Verhältnis des Alkoholdampfes zu dem Wasserdampfe im Dampfgemische dasselbe sei, wie dasjenige des flüssigen Alkohols und Wassers im Flüssigkeitsgemische: im Gegenteile ist durch die Versuche Pflücker's erwiesen, dafs dies keineswegs der Fall ist. Bekannt ist, dafs beim Sieden von Weingeistgemischen die Dämpfe reicher an Alkohol sind, als die zurückbleibende Flüssigkeit. Hierauf beruht ja die Verstärkung des Weingeistes durch Destillation. Man bestimmt sogar nach Grüning's Vorgang durch die Temperatur des Alkoholdampfes den Alkoholgehalt im Dampfe und das Verhältnis des Alkohols zum Wasser in der zurückbleibenden Flüssigkeit.

VII. *Temperaturen, bei welchen die Spannkraft der Dämpfe von absolutem Alkohol und seiner wässerigen Lösung einer Quecksilbersäule von bestimmter Höhe das Gleichgewicht halten.* Vergl. Regnault, Bestimmung der Siedepunkte (Pogg. Ann. **93**. 542 und **111**. 404); G. Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen (Leipzig 1885 bei Barth.) Vergl. ferner Mendelejeff, Herstellung von absolutem Alkohol (Pogg. Ann. **138**. 242), Baumhauer (ebenda **140**. 358.) Kopp (Pogg. Ann. **72**. 56) fand, ebenso wie Gay-Lussac, den Siedepunkt des absoluten Alkohols bei 760 mm B. zu 78,4° C., Mendelejeff zu 78,3° C. Eine Zusammenstellung der Siedepunktsbestimmungen des absoluten Alkohols von Seiten verschiedener hervorragender Physiker findet man Pogg. Ann. **140**. 361. Über die Versuche von Dupré und Page s. C.-Bl. **70**. 711 ff. Die Siedepunkte von Flüchtigkeitsgemischen sind nach Ilges abhängig von der spezifischen Wärme der einzelnen Gemengteile (Ztschr. f. Spiritusind. **8**. 114.)

Aus der Formel:

$$\frac{a.\ s.\ S\ +\ (100-a).100^0}{b.100} = x,$$

[wobei a die Gewichtsmenge Alkohol in 100 Gewtln. der Lösung ist, s = spez. Wärme des Alkohols = 0,6043 nach Dupré und Page, S = Siedepunkt des absoluten Alkohols = 78,4° (nach denselben), (100—a) die Gewichtsmenge Wasser in 100 Gewtln. der Lösung, 100° = Siedepunkt des Wassers, b = beobachteter Siedepunkt der Lösung, 100 = Summe der Gewtle. Alkohol und Wasser, und x = gesuchte spezifische Wärme der Lösung,] läfst sich die spezifische Wärme eines Alkohol-Wassergemisches aus den Siedepunkten dieses Gemisches ableiten.

Aus den Beobachtungen von Dupré und Page (l. c.) tritt unverkennbar der innere Zusammenhang hervor, der zwischen den Siedepunkten und der spez. Wärme der Alkohol-Wassergemische besteht. Ist also letztere bekannt, so lassen sich nach der Gleichung:

$$x = \frac{a.\ S.\ s\ +\ (100-a)\,100^0}{100.W}$$

die Siedepunkte der Gemische ableiten. Die einzelnen Werte der Formeln bleiben die vorigen, nur ist W die beobachtete spez. Wärme der Lösung, und x der gesuchte Siedepunkt der Lösung (spez. Wärme des absoluten Alkohols nach Schüler = 0,6120, nach Winkelmann 0,6025.)

Es ergiebt sich aus den angestellten Betrachtungen folgendes:

1. Die Kurve, welche die Wärmeentwicklung beim Mischen von Wasser und Alkohol wiedergiebt, veranschaulicht einen ganz analogen Verlauf, wie die Kurve, welche die spez. Wärme der Alkohol-Wassermischungen darstellt. Aus der spezifischen Wärme der Alkohol-Wassergemische läfst sich die Mischungswärme, und umgekehrt aus der Mischungswärme die spez. Wärme berechnen (?) Dupré und Page.

2. Die Volumveränderung, welche beim Mischen von Alkohol und Wasser eintritt, erleidet bei ungefähr 54 Volumproz. Alkoholgehalt ihr Maximum und beträgt nach Rudberg 3,775 p. c. des ursprünglichen Volums; das Volum nach dem Mischen = 100 ge-

setzt. Die resultierende Mischung entspricht der Formel $C_2H_6O + 3H_2O$, und bei allen Temperaturen kommt dieser Formel die gröfste Verdichtung zu (Kopp).

3. Wenn absoluter Alkohol mit Wasser gemischt wird, tritt stets Verdichtung ein. Wasser zu einem Weingeiste von mehr als 23,87 p. c. Alkoholgehalt gefügt, bringt stets Verdichtung des Gemisches hervor, Wasser zu einem Weingeiste von weniger als 23,87 p. c. Alkoholgehalt gefügt, bringt stets Ausdehnung des Gemisches hervor (Kopp).

Tabelle über die Siedepunkte des Alkohols und der Alkohol-Wassermischungen, sowie Angabe der Temperaturgrade, um welche der Siedepunkt dieser Mischungen niedriger liegt, als der Siedepunkt des reinen Wassers bei den verschiedenen Manometerständen.

Höhe einer Hg Säule in mm, welcher der Dampf bei nebenstehenden Temperaturen das Gleichgewicht hält	100 absoluter Alkohol	88,888 Alkohol in 100 Gewtln. der Lösung	80 Tle. Alkohol in 100 Gewtln. der Lösung	66,666 Tle. Alkohol in 100 Gewtln. der Lösung	50 Tle. Alkohol in 100 Gewtln. der Lösung	33,333 Tle. Alkohol in 100 Gewtln. der Lösung	0 Alkohol	
	Absoluter Alkohol	100 Wasser + 800 Alkoh.	100 Wasser + 400 Alkoh.	100 Wasser + 200 Alkoh.	100 Wasser + 100 Alkoh.	100 Wasser + 50 Alkoh.	reines Wasser	
760 mm	78,3	79	79,75	80,8	82,3	84,6	100	Siedepunkt
	21,7	21	20,25	19,2	17,7	15,4	0	Erniedrigung
700	76,2	76,9	77,6	78,8	80,25	82,5	97,7	Siedepunkt
	21,5	20,8	20,1	19	17,45	15,2	0	Erniedrigung
600	72,5	73,2	73,9	74,95	76,35	78,5	93,5	Siedepunkt
	21	20,3	19,6	18,55	17,15	15	0	Erniedrigung
500	68,05	68,8	69,45	70,45	71,9	73,9	88,7	Siedepunkt
	20,65	19,9	19,25	18,25	16,8	14,8	0	Erniedrigung
400	62,95	63,75	64,40	65,35	66,75	68,6	83,1	Siedepunkt
	20,15	19,25	18,7	17,75	16,35	14,5	0	Erniedrigung
300	56,6	57,4	58,05	58,95	60,2	62,1	75,9	Siedepunkt
	19,3	18,5	17,85	16,95	15,7	13,8	0	Erniedrigung
200	47,8	48,6	49,25	50,3	51,5	53,5	66,4	Siedepunkt
	18,6	17,8	17,15	16,1	14,9	13,1	0	Erniedrigung
100	33,8	34,6	35,25	36,2	37,4	39,3	51,7	Siedepunkt
	17,9	17,1	16,45	15,5	14,3	12,4	0	Erniedrigung
50	21,0	21,8	22,5	23,45	24,85	26,6	38,3	Siedepunkt
	17,3	16,5	15,8	14,85	13,5	11,7	0	Erniedrigung
40	17,0	17,8	18,5	19,85	20,85	22,6	34,1	Siedepunkt
	17,1	16,3	15,6	14,65	13,25	11,5	0	Erniedrigung
30	11,9	12,65	13,4	14,4	15,9	17,6	28,9	Siedepunkt
	17,0	16,25	15,5	14,5	I3,0	11,3	0	Erniedrigung
20	5,1	5,9	6,6	7,6	9,2	10,9	22	Siedepunkt
	16,9	16,1	15,4	14,4	12,8	11,1	0	Erniedrigung

4. Mischungen aus 16,5 Gewtln. absolutem Alkohol und 83,5 Gewtln. Wasser zeigen bei allen Temperaturen gemischt, gleiche Kontraktion. Mischungen, welche weniger als 16,5 p. c. Alkohol enthalten, dehnen sich auch durch die Wärme weniger aus, als man nach den Ausdehnungsfähigkeiten der Bestandteile und dem Mischungsverhältnisse erwarten sollte; bei Mischungen, welche mehr als 16,5 p. c. Alkohol enthalten, tritt der entgegengesetzte Fall ein. Die Ausdehnungsfähigkeit durch die Wärme steht also in not-

wendigem Zusammenhange mit der Kontraktion beim Mischen. Beide bedingen sich gegenseitig (KOPP).

5. Die spezifischen Wärmen der Mischungen nehmen verhältnismäfsig rasch ab, während der Alkoholgehalt von 40—60 p. c. zunimmt. Da nun gerade in derselben Gegend die stärkste Kontraktion der Alkohol-Wassergemische eintritt, kann möglicherweise ein Zusammenhang zwischen beiden Thatsachen bestehen (SCHULLER).

6. Die Spannkräfte von Alkohol-Wassergemischen stehen zu der Summe der Spannkräfte des Alkohols und Wassers, bei denselben Temperaturen gemessen, bei allen Druckverhältnissen in einem konstanten Verhältnisse (WÜLLNER).

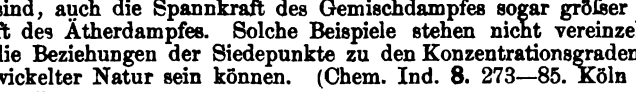
7. Die Siedepunkte von Alkoholgemischen stehen mit der spezifischen Wärme dieser Gemische im allerengsten Zusammenhange (ILGES).

VIII. *Zusammenhang zwischen den Siedepunkten und den Konzentrationsgraden zweier Flüssigkeiten, die sich beide verflüchtigen und sich beide in allen Verhältnissen mischen lassen.* In ähnlicher Weise, wie bei den Gliedern der homologen Reihen der Siedepunkt um eine konstante Gröfse wächst, läfst sich auch für Alkohol-Wassergemische eine Gesetzmäfsigkeit heraus finden. Die Differenzen zwischen den Siedepunkten dieser Gemische bilden allerdings nicht direkt eine konstante Gröfse, aber wenn man die Quotienten aus der Erniedrigung der Siedepunkte in die gleichmäfsig wachsenden Alkoholmengen von einander subtrahiert, so erhält man allerdings beinahe konstante Zahlen als Differenzen. Der reziproke Wert der Siedepunktsdifferenz ist $\frac{1}{21,7} = 0,46083$ (Siedepunktsdifferenz von Alkohol und Wasser = 21,7).

Eine vom Vf. aufgestellte Tabelle zeigt nun, dafs dieser Quotient für jeden Gewichtsteil Alkohol, der mit 100 Gewtln. Wasser verbunden ist, ziemlich genau um 0,046 083 zunehme. Vf. unterwarf dieser Berechnungsweise die Siedepunktsbestimmungen von DUPRÉ und PAGE und von WÜLLNER. Der Quotient $\frac{A}{D}$, d. i. diejenige Gewichtsmenge Alkohol, welche in den betreffenden Lösungen die Temperatur des Siedepunktes um 1° C. erniedrigt, vermindert sich mit zunehmendem Alkoholgehalte in allen Druckverhältnissen. In gleicher Weise wurden auch Mischungen von Glycerin und Wasser in betracht gezogen, ebenso von Alkohol und Äther. Auch hier nimmt die Differenz der Quotienten $\frac{A}{D}$ mit zunehmendem Gehalte an den niedriger siedenden Bestandteilen ab und nähert sich um so mehr dem Quotienten $\frac{A}{D}$, je niedriger der Wasser-, resp. Äthergehalt ist.

Bei den Gemischen von Schwefelkohlenstoff und Äther liegen die Siedepunkte der Gemische so lange zwischen den Siedepunkten der Gemengteile, als die Gewichtsteile des Schwefelkohlenstoffes vorherrschen, aber schon beim Gemische von gleichen Gewichtsteilen Schwefelkohlenstoff und Äther ist die Spannkraft der Dämpfe des Gemisches fast genau ebenso grofs, als die Spannkraft des Ätherdampfes. Ein solches Gemisch siedet bei derselben Temperatur, wie der Äther allein. Es ist daher mit Gewifsheit anzunehmen, dafs bei solchen Schwefelkohlenstoffäthergemischen, bei welchen die Gewichtsteile Äther überwiegend sind, auch die Spannkraft des Gemischdampfes sogar gröfser sein wird, als die Spannkraft des Ätherdampfes. Solche Beispiele stehen nicht vereinzelt da und beweisen, dafs die Beziehungen der Siedepunkte zu den Konzentrationsgraden der Gemengteile sehr verwickelter Natur sein können. (Chem. Ind. **8**. 273—85. Köln a. Rh.)

L. Wolff, *Über die Konstitution der α-Angelikalaktone.* In einer vor kurzem veröffentlichten Abhandlung hat Vf. unter den Namen α- und β-Angelikalakton ungesättigte Laktone beschrieben, für welche die Konstitution:



abgeleitet wurde, während die Frage, welche der beiden Formeln dem α- oder β-Angelikalakton zukomme, unentschieden bleiben mufste. Das α-Angelikalakton vermag sich mit 2 Atomen Brom zu Dibromvalerolakton zu vereinigen, ein Produkt, dafs sich mit Wasser leicht in Monobromlävulinsäure umsetzt; für letztere Säure hat man also nur die Wahl zwischen den Formeln:

$$CH_3—CO—CHBr—CH_2—COOH \text{ und } CH_2Br—CO—CH_2—CH_2COOH,$$

und es ist ferner einleuchtend, dafs mit der Erkenntnis der Stellung des Broms sich auch die Konstitution des α-Angelikalaktons ergiebt. Mit der Monobromlävulinsäure hat Vf.

neue diesbezügliche Versuche angestellt, die, obgleich nicht abgeschlossen, jedoch den Beweis liefern, daſs beim α-Angelikalakton die doppelte Bindung innerhalb des Laktonringes sich befindet.

Die Monobromlävulinsäure kann auſser auf die früher beschriebene Weise auch durch Einwirkung von Brom auf Lävulinsäure (in molekularem Verhältnisse), welche mit dem gleichen Volum konzentrierter Salzsäure vermischt ist, bei 8—10° dargestellt werden. Die mit Wasser verdünnte salzsaure Lösung giebt leicht an Äther die Säure ab, die mittels kaltem Wasser von etwas gleichzeitig gebildeter Dibromlävulinsäure getrennt wird.

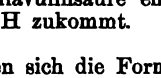
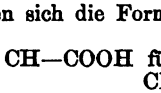
Monobromlävulinsäure zersetzt sich beim Erwärmen mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium (1 Mol. Säure auf 1 Mol. Na_2CO_3) quantitativ: sämtliches Brom ist dann als Bromnatrium in Lösung, und es entstehen zwei Säuren, von denen die eine sich durch groſses Krystallisationsvermögen auszeichnet und nach dem Ansäuren die Flüssigkeit leicht mit Äther entzogen werden kann, während die zweite, in gröſserer Menge entstehende, aus der Lösung nur schwer extrahierbare Säure ein hellgelbes Liquidum vorstellt, alkalische Silberlösung stark reduziert und bis jetzt nicht näher untersucht worden ist.

Die krystallinische Säure löst sich leicht in Äther, etwas schwer in Wasser und Chloroform und krystallisiert aus heiſsem Chloroform in Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 125°; sie hat die Formel $C_5H_6O_3$, wie aus der Analyse der Säure, des Calciums und des Silbersalzes hervorgeht. Als ungesättigte Säure verbindet sie sich leicht mit Brom zu einer gut krystallisierten Dibromlävulinsäure, welche mit der schon bekannten nicht identisch ist.

Die Bildung dieser ungesättigten Säure, welche Acetakrylsäure genannt wird, und die auch beim Kochen von Monobromlävulinsäure mit Wasser entsteht, läſst sich durch die Gleichung:

$$C_5H_7BrO_3 = C_5H_6O_3 - BrH$$

ausdrücken; eine ungesättigte Säure kann nur dann durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus Monobromlävulinsäure entstehen, wenn letzterer die Konstitution $CH_3-CO-CHBr-CH_2-COOH$ zukommt.

Hieraus ergeben sich die Formeln:  für α-Angelikalacton und $CH_3-CO-CH=CH-COOH$ für die Acetakrylsäure. Der Vf. begründet dann die Wahrscheinlichkeit der Formel:  für das β-Angelikalacton, und knüpft hieran einige theoretische Bemerkungen.

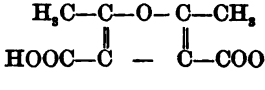
Ferner teilt derselbe mit, daſs zur Aufklärung der Konstitution der Dibromlävulinsäure, welche sich aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Formel $CH_3-CO-CBr_2-CH_2-COOH$ ausdrücken läſst, einige bis jetzt nicht zu Ende geführte Versuche angestellt sind, bezüglich des Verhaltens der Säure gegen kohlensaures Natrium und kochendes Wasser. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Straſsburg 1885. 361—62.)

R. Fittig, *Kondensation von Acetessigäther mit zweibasischen Säuren.* Bei der bekannten Reaktion zwischen Aldehyden und zweibasischen Säuren ist es bisher nicht möglich gewesen, die ersteren durch Ketone zu ersetzen. Sehr leicht dagegen, und unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie bei den Aldehyden, findet die Kondensation zwischen Acetylessigäther und zweibasischen Säuren statt. Dabei treten aber zwei Moleküle Wasser aus. Aus Acetylessigäther erhält man nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_3 + C_4H_6O_4 = C_{10}H_{12}O_5 + 2H_2O$$

eine schön krystallisierende, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei 75,5—76° schmelzende Säure. Sie ist einbasisch und der saure Äthylester einer zweibasischen Säure $C_8H_8O_5$, die man neben Weingeist leicht daraus beim Kochen mit Barytwasser erhält. Sie ist in Wasser leichter löslich, krystallisiert ebenfalls gut, schmilzt bei 199—200° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur unter Kohlensäureentwicklung.

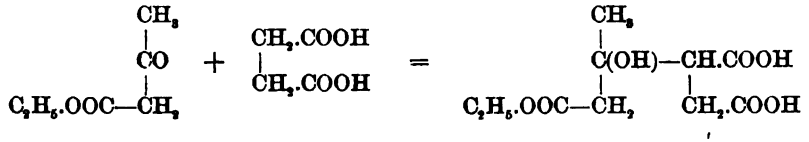
Diese Verbindungen haben die gleiche Zusammensetzung und sind, wie es scheint, sehr ähnlich der von Harrow und Knorr studierten *Carbopyrotritarsäure* und deren saurem Äthylester, aber sie können nicht wohl identisch damit sein, da ihre Schmelzpunkte ganz andere sind. Die Carbopyrotritarsäure wird von Knorr (Ber. Chem. Ges. 17. 2863) als Dimethylfurfurandicarbonsäure:



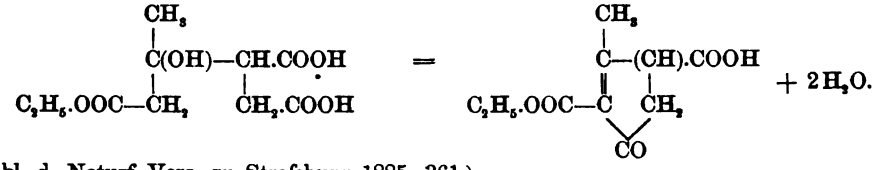
aufgefafst. Da sie aus 2 Mol. Acetessigäther entsteht, war es möglich, dafs auch bei obiger Reaktion die Bernsteinsäure gar nicht an der Reaktion teil genommen habe, allein als anstatt des bernsteinsauren Natriums das brenzweinsaure Salz angewandt wurde, verlief die Reaktion in analoger Weise. Es entstand in reichlicher Menge der saure Äthylester der gut krystallisierenden homologen Säure $C_8H_{10}O_6$, deren Schmelzpunkt bei 194° liegt.

Vf. erwartet durch das weitere Studium dieser merkwürdigen Säure Aufschlüsse über deren Konstitution zu erhalten. Es ist möglich, dafs die Reaktion in folgenden zwei Phasen verläuft:

1.



2.



(Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Strafsburg 1885. 361.)

Otto W. Fischer, *Zur Kenntnis der Dichinolyle.* Nachdem der Vf. (**84.** 716) die Darstellung des Dichinolyls aus Benzidin nach der SKRAUP'schen Reaktion beschrieben, hat er derselben Reaktion auch das Diphenylin (2—4 Diamidodiphenyl) unterworfen. Dieser Versuch ist schon von OSTERMAYER und HENRICHSEN (Ber. Chem. Ges. **17**. 2444) ausgeführt, aber mit geringem Erfolge. Der Vf. hat gefunden, dafs die Darstellung und Reinigung der dabei entstehenden neuen, gut krystallisierenden Base keine Schwierigkeit bietet. Das dazu benutzte Diphenylin wurde nach der Angabe von SCHULTZ (LIEB. Ann. **207**. 348) durch Reduktion von Azobenzol erhalten, und zwar wurde behufs der Glycerinsynthese dazu nicht das freie Diphenylin, sondern das Chlorhydrat angewendet.

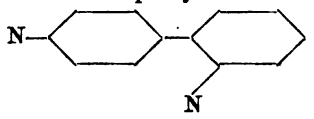
Je 20 g HCl-Diphenylin (= 14 g Base), 10 g Nitrobenzol, 48 g Glycerin und 40 g englische Schwefelsäure wurden auf bekannte Weise vor dem aufsteigenden Kühler am Sandbade $1^1/_2$ Stunden hindurch erhitzt. Die Reaktion verläuft so wie beim Benzidin ganz ruhig und ohne wesentliche Akroleïnentwicklung, wie OSTERMAYER und HENRICHSEN behaupten. Nach genannter Zeit ist kein unverändertes Diphenylin, ebensowenig Nitrobenzol nachweisbar. Durch Zusatz von Natronlauge zur mit Wasser verdünnten Reaktionsmasse fällt ein schwarz gefärbtes, teerartiges Harz aus, das die freie Base enthält, welche nach mehrmaligem Waschen des Kuchens mit kaltem Wasser durch Benzol ausgekocht wurde. Die Benzolauszüge erstarrten nach dem Abdestillieren krystallinisch und hinterliefsen im ganzen 7 g Rohbase, also einer Ausbeute von 50 p. c. des angewendeten Diphenylins entsprechend.

Die gelb gefärbten Krystalle wurden nun zur weiteren Reinigung in Salzsäure gelöst, mit viel Wasser verdünnt und die kochend heifse Lösung, wie es SKRAUP wiederholt empfohlen hat, mit Zinnchlorür versetzt, wobei ein Teil der Unreinigkeiten ausgefällt wird. Das mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Filtrat ist dann nur mehr schwach gelblich und wird mit der annähernd berechneten Menge Schwefelsäure eingedampft. Das auskrystallisierende, rein weifse Sulfat liefert, nachdem es durch Waschen mit absolutem Alkohol von der Mutterlauge befreit wurde, eine ungefärbte Base vom Schmelzpunkte 147°, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol sich auf 148° (unkorr.) erhöhte und konstant blieb.

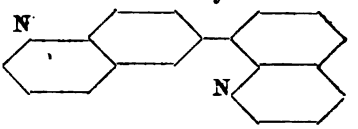
Aus Alkohol krystallisiert das Dichinolyl in farblosen, schillernden Blättchen, die in Wasser fast ganz unlöslich, sehr schwer in Äther, leicht in heifsem Alkohol oder Benzol löslich sind. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab die Formel $C_{18}H_{12}N_2$.

Zur Unterscheidung von den schon früher bekannten Isomeren, dem α- und β-Dichinolin von WEIDEL und dem Dichinolyl aus Benzidin könnte die neue Verbindung als δ-Dichinolyl bezeichnet werden. Mit Anwendung der BAYER'schen Bezeichnungsweise ist sie wohl am besten B_2B_4-Dichinolyl zu nennen, da ihr infolge ihrer Entstehung keine andere Konstitution zukommen kann, als wie sie durch beigefügte Formel ausgedrückt wird.

Diphenylin



Dichinolyl



Salzsaures Dichinolyl, $(C_{18}H_{12}N_2)\,2HCl$
Schwefelsaures Dichinolyl, $(C_{18}H_{12}N_2)H_2SO_4$
Platindoppelverbindung, $(C_{18}H_{12}N_2)H_2PtCl_6 + H_2O$
Pikrinsäureverbindung und das Chromat.

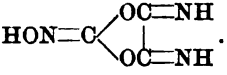
Durch Einwirkung von Jodmethyl wurde ein Additionsprodukt $(C_{18}H_{12}N_2)CH_3J$, mit Brom ein Bromadditionsprodukt, $(C_{18}H_{12}N_2)Br_4$, und ein Bromsubstitutionsprodukt, $C_{18}H_{10}Br_2N_2$, gewonnen. Endlich erhielt man durch Einwirkung von Schwefelsäure eine Disulfosäure, deren Barytsalz, $C_{18}H_{10}(SO_3)_2N_2Ba + 3H_2O$, dargestellt wurde. (Monatsh. f. Chem. **6**. 546—585. [2.*] Juli. Wien, Handelsakademie.)

Alex. Ehrenberg, *Über Fulminursäure.* Fulminursaure Salze werden erhalten durch Kochen von Knallquecksilber mit Haloidalkalien und Rhodanalkalien. Ferner hat Vf. deren Bildung auch beobachtet beim Erhitzen desselben Salzes mit Schwefeläthyl bei Gegenwart von Wasser (**83**. 503). Der Vf. glaubte damals, das gebildete fulminursaure Ammon sei ein sekundäres Zersetzungsprodukt, entstanden durch Einwirkung des Wassers auf ein aus dem Schwefeläthyl entstehendes Produkt. Neuere Versuche haben aber gezeigt, daſs die Bildung durch Einwirkung von Wasser auf Knallquecksilber erfolgt ist, wobei neben Fulminurat noch Quecksilberoxyd und Carbonat entstehen.

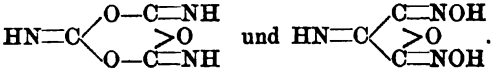
Nach Divers und Kawakita (S. 38) entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf fulminursaures Kalium und Silber weder Hydroxylamin noch Ameisensäure (in diesem Sinne ist der betreffende Satz auf Seite 38, Zeile 11 und 12 von oben zu korrigieren). Der Vf. hat dagegen gefunden, daſs aus beiden Salzen durch Einwirkung von Salzsäure stets Hydroxylamin entsteht. Die Einwirkung der Salzsäure auf fulminursaures Kali ist allerdings etwas träge, fulminursaures Silber jedoch wird mit Leichtigkeit angegriffen. Unter Anwendung von Wärme (110°) und Druck geht ein Stickstoffatom der Fulminursäure vollständig in Hydroxylamin, die beiden anderen dagegen in Ammoniumchlorid über. Bei der Temperatur des Wasserbades und unter gewöhnlichem Druck erhält man eine Salzmasse, welche Chlorammonium, salzsaures Hydroxylamin und noch freie Fulminursäure enthält.

Läſst man die Salzsäure endlich 8—10 Tage bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so kann man aus der erhaltenen Salzmasse durch absoluten Alkohol unzerlegte Fulminursäure und Hydroxylaminsalz ausziehen, während eine stickstoffhaltige Verbindung unzerlegt zurückbleibt, die die Eigenschaften einer Säure hat und sich von der Fulminursäure durch die Schwerlöslichkeit in Alkohol, sowie durch die leichte Löslichkeit ihres Silbersalzes im Wasser unterscheidet.

Der Umstand, daſs aus Fulminursäure durch Einwirkung von Salzsäure mit groſser Leichtigkeit ein Stickstoffatom als Hydroxylamin austritt, macht es wahrscheinlich, daſs dieselbe ein Oxyimid: NOH, enthält. Von den vielen Formeln, welche sich dafür aufstellen lassen, scheint die folgende mit der Art der Zersetzung der Fulminursäure am meisten im Einklang zu stehen:



Es lieſsen sich dann die Isomeriefälle für die beiden anderen aus Knallquecksilber erhaltenen Säuren von der Zusammensetzung, $C_3N_2O_3H_2$ (Isofulminursäure und β-Isofulminursäure nach einer brieflichen Mitteilung von L. Scholvien) durch folgende Formel erklären:



Um zu entscheiden, ob das in den Fulminuraten durch Metalle vertretene Wasserstoffatom direkt an Stickstoff gebunden sei, ob es Bestandteil einer Isonitrosogruppe, oder ob es in irgend einer anderen Beziehung zum ganzen Komplex stehe, schien die Untersuchung der Zersetzungsprodukte eines Alkylsubstitutionsproduktes der Fulminursäure durch Säuren am vorteilhaftesten zu sein.

Liebig konnte einen Äther der Fulminursäure nicht erhalten, wohl aber beschreibt Schischkoff (Ann. **97**. 61) einen solchen, welchen er durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in Alkohol, welcher das Kalisalz der Fulminursäure suspendiert enthielt, erhalten habe. Der Vf. bestätigt die Bildung eines solchen Körpers unter den genannten Umständen, doch ergab die Analyse, daſs er nicht als ein Äther der Fulminursäure aufzufassen sei. Nach völliger Reinigung stellt derselbe eine ölige Flüssigkeit dar, deren ätherische Lösung mit alkoholischem Ammoniak feine Krystallblättchen giebt. Diese Ammonverbindung hat die Formel $C_6H_{14}N_2O_5$; mit Anilin wurde aus jener ätherischen Lösung eine Anilinverbindung, $C_{18}H_{18}N_2O_5$, erhalten. Zieht man von jener 1 Mol. Ammoniak und von dieser 1 Mol. Anilin ab, so erhält man die Formel $C_6H_{11}NO_5$. Es scheint, als ob diese Zusammensetzung dem Öle zukäme, und die oben genannten Verbindungen direkte Additionsprodukte seien. Aus dem weiteren Verhalten desselben gegen Methylamin und Äthylamin, besonders gegen Salpetersäure, schlieſst der Vf., daſs dem Öl die Formel $C_4H_6(C_2H_5)NO_5$ zukommt; Genaueres soll darüber später berichtet werden.

Setzt man das Einleiten von Chlorwasserstoffgas in den das Kaliumfulminurat enthaltenden Alkohol sehr lange fort, so bemerkt man nach und nach eine starke Ausscheidung eines krystallinischen, pulverförmigen Körpers, welcher beim Umkrystallisieren aus Alkohol in äuſserst dünnen, aber verhältnismäſsig groſsen Blättchen erhalten wird. Diese Verbindung ist eine wohl charakterisierte Säure, zersetzt Carbonate unter Kohlensäureentwickelung und bildet ein krystallinisches Silber- und Bariumsalz. (Journ. prakt. Chem. **32**. 97—111. Ende Juli [Mai], Tübingen.)

Alex. Ehrenberg, *Über Chlor- und Bromfulminursäure.* Chlorfulminursäure wurde erhalten, indem man Chlor in Äther leitete, welcher Silberfulminurat suspendiert enthielt. Die substituierte Säure ist dann in Äther gelöst. Die entsprechende Bromfulminursäure wurde erhalten, indem man in Äther, welcher Silberfulminurat suspendiert enthielt, Brom tropfenweise eintrug, bis nach längerem Schütteln die gelbe Farbe der Lösung nicht mehr verschwand. (Journ. prakt. Chem. **32**. 111—116. Ende Juli [Juni], Tübingen.)

5. Pysiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Julius Wiesner, *Über das Gummiferment. Ein neues diastatisches Enzym, welches die Gummi- und Schleimmetamorphose in der Pflanze bedingt.* Durch die Arbeit zeigt der Vf., daſs in den Gummiarten und in den in Gummi- und Schleimmetamorphose begriffenen Geweben der Pflanzen ein charakteristisches Ferment vorkommt, welches in die Kategorie der stärkeumbildenden oder diastatischen Enzyme zu stellen ist, von diesen sich aber dadurch unterscheidet, daſs es die Stärke wohl in Dextrin, nicht aber in eine reduzierende Zuckerart umsetzt.

Das Auftreten des Fermentes in solchen Zellen, deren Zellwände sich in Gummi oder Schleim zu verwandeln beginnen, das Eintreten des Fermentes aus dem Zellinhalte in die in Gummi oder Schleim sich umsetzenden Zellwände, das Zurücktreten, ja Verschwinden des Fermentes aus dem Zellinhalte nach beendigter Gummimetamorphose, das Auftreten des Fermentes in den Gummiarten; all dies führt zu der allerdings durch das direkte Experiment noch nicht bekräftigten Anschauung, daſs in der Pflanze die Umwandlung der Cellulose in Gummi oder Schleim durch das genannte Ferment erfolgt.

In der Orcinreaktion wurde ein Mittel gefunden, um das Gummiferment in den Geweben der Pflanze mikrochemisch nachweisen zu können, aber auch, weil Gummi und Schleim fast ausnahmlos etwas Ferment eingeschlossen enthalten, um durch Orcin und Salzsäure die Gegenwart von Gummi und Schleim mit gröſserer Sicherheit und Anschaulichkeit, als dies bisher möglich war, mikrochemisch zu konstatieren. Schon gelang es dem Vf., mit Zuhilfenahme dieser Reaktion diese beiden Substanzen in Zellen und Geweben nachzuweisen, woselbst sie bis jetzt noch nicht aufgefunden wurden. Er fand, daſs diese Kohlehydrate eine weit gröſsere Verbreitung im Pflanzenreiche besitzen, als bis dahin angenommen wurde.

Die im Original mitgeteilten Beobachtungen über die Einwirkung des Gummifermentes auf Stärke machen es wahrscheinlich, daſs in jenen, der Gummimetamorphose unterliegenden Geweben, welche Stärke enthalten, diese in Dextrin, die Cellulose der Zellhaut in Gummi umgewandelt wird. Hierfür spricht die schon vor längerer Zeit teils von Herm. Ludwig (Arch. Pharm. **82**. 38), teils vom Vf. (Gummi und Harze 46, 50 und 52) in mehreren natürlichen Gummiarten konstatierte Gegenwart von Dextrin.

Sollte sich die vom Vf. ausgesprochene Vermutung, daſs das Gummiferment die gewöhnlichen diastatischen Wirkungen (Umsetzung der Stärke in reduzierenden Zucker) aufhebt, bestätigen, so wäre damit eine in biologischer Beziehung interessante Thatsache gewonnen, welche u. a. erklären würde, wie durch Gummi- und Schleimbildung das

Stärkemehl aus dem normalen Stoffwechsel ausgeschlossen wird. (Monatsh. f. Chem. **6**. 592—619. [2.*] Juli, Wien.)

Ed. Schär, *Über die Wirkung der Blausäure auf keimfähige Pflanzensamen.* Vf. rekapituliert die seiner Zeit von C. F. SCHÖNBEIN angestellten Untersuchungen über chemische Wirkungen der Fermente und ihre Beeinflussung durch den Kontakt der Fermente mit Cyanwasserstoff.

Er wiederholte insbesondere mit wesentlich vollkommeneren Methoden die von SCHÖNBEIN begonnenen Versuche über Hemmung der Keimung von Pflanzensamen durch Kontakt mit Blausäure. Es wird konstatiert, dafs bei mehreren leicht keimenden Samen, z. B. bei Trifolium, Lolium, Brassica, bei Kontakt mit Blausäurelösungen von 1 : 2, 1 und 2 pro mille Gehalt selbst nach fünf bis sechs Tagen absolut keine Keimung stattfindet, während bei Kontakt mit reinem Wasser in derselben Zeit bereits 85, 90 und 95 p. c. der Samen auskeimen. Wird nach dieser Zeit die Blausäure aus den Keimungsapparaten und den Samen vollkommen entfernt, so beginnt die Keimung sofort in normaler Weise, und es findet nur eine sehr geringe Herabsetzung des Prozentsatzes an endgültig gekeimten Samen statt. Es wird das theoretische Interesse dieser neu konstatierten und die Arbeiten SCHÖNBEIN's bestätigenden Thatsachen erörtert und endlich darauf hingewiesen, dafs nach angestellten Experimenten zwar stärkere Lösungen von Schwefelwasserstoff oder Quecksilbersublimat die Keimkraft der Samen aufheben, dafs aber immerhin die letztere auffallenderweise selbst in mäfsig verdünnten Lösungen jener Verbindungen (z. B. mit einem Gehalt von 0,5 pro Mille an H_2S oder $HgCl_2$) noch bis je 60 und 80 p. c. auskeimen, obwohl die Energie der Keimung sehr erheblich vermindert wird. (Tagebl. der Naturf.-Vers. Strafsburg 1885. 378—379.)

E. Schulze, *Notiz betreffend die Bildung von Sulfaten in keimenden Erbsen.* Vf. macht darauf aufmerksam, dafs KELLNER eine von TAMMANN (**85**. 557) nicht bestätigt gefundene Angabe, dafs in keimenden Erbsen die Menge der Sulfate mit dem Fortschreiten der Keimung eine Zunahme erfährt, auf Grund späterer Untersuchungen (Phytochemische Untersuchungen von R. SACHSSE Hft. I S. 58) widerrufen und gezeigt hat, dafs nur die Unvollkommenheit der zur Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes der Keimlinge früher von ihm verwendeten Methode das nicht richtige Ergebnis verursachte. (Ztschr. physiol. Chem. **9**. 616.)

B. Frank, *Neue Mitteilungen über die Mycorrhiza der Bäume und der Monotropa hypopitys.* 1. Die Mycorrhiza ist ein symbiotisches Verhältnis, zu welchem vielleicht alle Bäume unter gewissen Bedingungen befähigt sind; dafs es anfänglich den Anschein hatte, als sei sie enger auf die Cupuliferen beschränkt, rührt vielmehr nur daher, dafs sie hier eine so grofse Konstanz angenommen hat, dafs sie diesen Bäumen fast ausnahmslos eigen ist. Doch kommt sie, wie schon früher mitgeteilt, noch vor: bei Coniferen, hier, wie Vf. jetzt sagen kann, besonders in der Gruppe der Abietineen (Kiefer, Weymutskiefer, Fichte, Tanne, Lärche) und bei Salicineen; ferner kennt Vf. sie bei Erlen und Birken, also bei den den Cupuliferen nächstverwandten Betulaceen, in einem Falle auch schon bei der Linde und bei Prunus spinosa.

2. Die Mycorrhiza bildet sich nur in einem Boden, welcher humöse Bestandteile oder unzersetzte Pflanzenreste enthält; mit der Armut oder dem Reichtum an diesen Bestandteilen fällt oder steigt die Entwicklung der Mycorrhiza. Die Allgemeinheit dieses Organes bei den Cupuliferen hängt mit dem Umstande zusammen, dafs diese Pflanzen überhaupt nur auf einem an Humus oder Dammerde reichen Boden in der Natur vorkommen oder angebaut zu werden pflegen. Bei Bäumen, welche nicht konstant, oder nur ausnahmsweise Mycorrhizen haben, ist dieses immer nur der Fall, wenn der Boden in der angegebenen Beziehung einen besonders grofsen Reichtum aufweist. Diese Beziehung zwischen der Bodenbeschaffenheit und der Mycorrhiza zeigt sich sogar an einer und derselben Wurzel, welche, je nachdem sie Bodenschichten oder Bodenstellen von ungleicher Beschaffenheit durchstreicht, verpilzte und unverpilzte Saugwurzeln zugleich tragen kann.

3. Der Sitz der Mycorrhiza führt dem Baume aufser dem nötigen Wasser und den mineralischen Bodennährstoffen auch noch organische, direkt aus dem Humus und den verwesenden Pflanzenresten entlehnte Stoffe zu. Zu dieser unmittelbaren Wiederverwertung unzersetzter vegetabilischer Abfälle für die Ernährung wird der Baum nur durch den Mycorrhizapilz befähigt.

4. Die in der pflanzlichen Ernährungslehre veraltete Theorie der direkten Ernährung grüner Pflanzen durch Humus wird daher durch die Mycorrhiza der Bäume, wenn auch in ungeahntem anderen Zusammenhange erneuert.

5. Die Bedeutung des Humus und der Laubstreu für die Ernährung des Waldes erlangt hierdurch eine neue theoretische Begründung.

6. Wie die Mycorrhizaernährung hauptsächlich da von Bedeutung ist, wo es, wie bei den pflanzlichen Reiserkörpern der Bäume auf die Produktion gröfster Quantitäten vegetabilischen Stoffes ankommt, und wo also die unmittelbare Verwertung der unvermeidlichen vegetabilischen Abfälle, wenn auch nicht notwendig, aber doch äufserst vorteilhaft ist, so kann die Mycorrhiza ihren Dienst auch leisten, wo diese Ernährung aus Humus wegen Chlorophyllmangels der Pflanze zur Notwendigkeit wird, z. B. bei Monotropa hypopitys.

In einer sich daran knüpfenden Diskussion auf der Naturforscherversammlung, an welcher sich WORONIN, DE BARY, REES und andere beteiligen, wird hervorgehoben, dafs die symbiotischen Beziehungen zwischen Pilzfäden und Baumwurzeln schon früher von anderen hervorgehoben worden sind, auch seien ähnliche Beziehungen von Pilzfäden und Orchideen längst bekannt. Endlich ist der Gedanke eines mutualistischen Verhältnisses zwischen Pilzfäden und Monotropa hypopitys bereits vor mehreren Jahren von KAMINSKI formuliert worden. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Strafsburg 1885. 101—102. Berlin.)

U. Kreusler, *Über eine Methode zur Beobachtung der Assimilation und Atmung der Pflanzen und einige diese Vorgänge beeinflussende Momente.* Das Prinzip der Methode beruht darauf, dafs man der in einem luftdichten Käfige vegetierenden Pflanze, einem beliebigen Zweige z. B., dessen Schnittfläche in wenig Wasser eingetaucht wird, ein bekanntes Gewicht Kohlensäure zur Verfügung stellt, das nach der Versuchszeit erübrigende Gas durch kohlensäurefreie Luft aus dem Apparate verdrängt und unter Anwendung geeigneter Absorptionsvorrichtungen wiederum durch Wägung bestimmt. Die Differenz gewisser verabreichter und wiedergefundener Kohlensäure giebt den Assimilationsverbrauch oder, sofern man im Finstern operiert, die Atmungsgröfse der Pflanze.

Vorzüge des Verfahrens liegen in der Anwendbarkeit ziemlich grofser Versuchsobjekte und in der wiederholten Benutzung. Parallelversuche mit und ohne Belichtung ermöglichen danach die Feststellung sehr schwacher Assimilationsäufserungen, solcher z. B., die durch die gleichzeitige Atmung für gewöhnlich verdeckt sind.

Während die bisherigen Beobachtungsmethoden ein an Kohlensäure vergleichsweise überreiches Medium voraussetzten, kann man mittels der gegenwärtigen das Verhalten der Pflanzen in Luftmischungen studieren, die von der normalen Atmosphäre wenig oder gar nicht verschieden sind. Um diese Bedingungen zu erfüllen, war das Problem zu lösen, relativ grofse Luftmengen von genau bekanntem Kohlensäuregehalte in mehr als gewöhnlich raschem Tempo (beispielsweise 60—120 l per Stunde) durch den Vegetationsraum zu leiten und Absorptionsvorrichtungen zu konstruieren, welche im stande sind, solch rasch bewegten Luftmassen die kleine, darin enthaltene Kohlensäuremenge bis zum letzten Reste zu entziehen.

Titrierte Sodalösungen, in konzentrierte Schwefelsäure langsam und stetig einfliefsend, dienen dazu, der zuvor vollkommen gereinigten Luft Kohlensäure in beliebiger und genau dosierbarer Menge kontinuierlich beizumischen. Als ein den obigen Anforderungen genügendes Absorptionsmittel kommt Ätzbaryt von einem bestimmten Feuchtigkeitsgrade in Anwendung.

Ausführliche Mitteilungen über Apparat und Methode stellt Vf. für demnächst in Aussicht, und beschränkt sich derselbe rücksichtlich der bisherigen Resultate auf einige Hauptpunkte.

1. *Einfluſs des Kohlensäuregehaltes der Luft.* Unter wiederholter Benutzung des gleichen Individuums bei Einhaltung hinlänglich konstanter Beleuchtung (durch elektrisches Bogenlicht) konnte für alle in dieser Hinsicht geprüften Pflanzen (Carpinus, Tropaeolum, Castanea, Rubus etc.) mit Sicherheit konstatiert werden: dafs eine Vermehrung des Kohlensäuregehaltes auf etwa das Doppelte, das Vierfache etc. von dem unserer normalen Atmosphäre alsbald recht erhebliche, später mehr nachlassende, und einem Optimum zustrebende Steigerungen der Assimilationsthätigkeit zur Folge hat. Es betrug z. B. die einstündige Assimilation eines kleinen, fünfblätterigen Zweiges von Carpinus Betulus:

Kohlensäuregehalt der Luft Volumproz.	Kohlensäure assimiliert mg
0,03	6,7 bis 7,9
0,05	11,1 bis 12,8
0,1	16,0 bis 17,4
0,5	18,6
1,0	19
6,6	18,9

2. Die *Assimilationsthätigkeit* der Blätter wird in hohem Grade beeinflufst durch deren *Wassergehalt*; derart, dafs bei stärkerer Verdunstung — noch lange bevor das

Blatt sichtbar an Turgor verliert — die Assimilation schon sehr erheblich (ja bis zur völligen Verdeckung durch den entgegengesetzten Atmungsgaswechsel) deprimiert werden kann.

3. Mit Hilfe einer *elektrischen Bogenlichtlampe* von beiläufig 1000 Normalkerzen können kräftige Assimilationswirkungen erzielt werden, wenn man unter thunlichster Vermeidung überflüssiger und schädigender Wärmestrahlung, die Belichtung aus geringen Abständen (z. B. 0,3—0,5 m) vornimmt. Der Effekt kann dann unter günstigen Umständen dem des zerstreuten Tageslichtes gleichkommen. Bei 1—1½ m Abstand scheint dagegen die Wirkung so schwach, daſs die Assimilation nicht oder kaum ausreicht, den Atmungseffekt zu kompensieren. Ein eigentliches, d. i. mit Gewichtszunahme verbundenes Wachstums der Pflanzen mit Hilfe elektrischen Lichtes praktisch bezwecken zu wollen, dürfte nach diesen Erfahrungen vor der Hand zu den unrentabeln Zielen gehören. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Straſsburg. 1885. 538—39.)

B. Niederstadt, *Untersuchungen einiger Phosphatguanos und schwefelsaurer Ammoniake.* (Rep. anal. Chem. **5**. 293—97.)

E. Emmerling, *Über die Untersuchung von Futtermitteln.* Oft kommen an die Versuchsstationen Anfragen von Landwirten, welche Wirkung dieses oder jenes Kraftfuttermittel auf den Gesundheitszustand des Viehes ausüben könne, eventuell worin der Grund davon zu suchen sei, daſs ein bestimmtes Futter zweifellos schädige. Solchen Fällen steht der Untersuchende gar oft ratlos gegenüber. Eine einfache chemische Analyse genügt nicht zur Entscheidung derartiger Fragen; denn es kommt vor, daſs zwei Proben absolut gleiche chemische Zusammensetzung haben, obwohl das eine thatsächlich schlechtere Erfolge aufweist, als das andere, und vielfach sogar die Differenz in der Wirkung so groſs ist, daſs das eine Futter Krankheiten hervorruft, wo das andere vorzüglich wirkt. Vergleichsmomente und Anhaltspunkte für die Beurteilung sind bisher sehr spärlich vorhanden. Prüfungen auf Metall- oder Metalloidgift, sowie auf Alkaloïde, ergeben meist negatives Resultat. Nur Unterschiede in der Qualität der Fette konnten hin und wieder konstatiert werden. So blieb denn nichts anderes übrig, als Prüfungen auf Schimmelpilze und Sporen zu unternehmen, besonders da Holdefleiss und Cohn in neuerer Zeit auf das Vorkommen desselben in Futtermitteln hingewiesen haben. Die Aufgabe der Qualitätsforschung richtete sich demnach hierauf. Doch bleibt die Entscheidung auch hier noch sehr schwierig. Erstens dürfte nur ein durchaus geübter Mikroskopiker solche Untersuchung in die Hand nehmen, und zweitens ist es noch immer zweifelhaft, ob etwa vorgefundene Schimmelpilzsporen auch wirklich entwicklungfähig sind. Daher wurde vor allem die Entwicklungsfähigkeit der Sporen durch Kultivierung bei einer Temperatur zwischen 35 und 40° zu erforschen gesucht. Gewöhnlich genügt für die Praxis ein Entwicklungszeitraum von 24 Stunden, da nur in den seltensten Fällen anzunehmen ist, daſs Sporen, welche längere Zeit zur Entwicklung bedürfen, von schädigendem Einfluſs sind.

Die Sporen wurden entwickelt, indem ungefähr ein Gramm der Probe, mit destilliertem, ausgekochtem Wasser zu Brei angerührt, in ein sterilisiertes Opodeldokgläschen gethan und in einem mit Thermostaten versehenen Wasserbadkasten erwärmt wurde. Den Verschluſs des Gläschens bildet ein durchbohrter Kautschukstopfen, durch dessen Bohrung ein mit Baumwolle verschlossenes Glasröhrchen geht. Der Stopfen wird zweckmäſsig vorher mit Sublimatlösung und die Baumwolle ebenso behandelt. Der Allen'sche Einwurf der nicht genügenden Sicherheit gegen Zugang der Sporen aus der Luft erscheint hinfällig durch die Erfahrung, daſs verschiedene Proben derselben Futtermittel stets dieselben Resultate ergeben haben. Die Untersuchungen werden auf Bakterien nicht ausgedehnt; die Frage nach ihrer Schädlichkeit ist noch so in Dunkel gehüllt, daſs man sich darüber am besten noch jedes Urteils enthält. Auch auf die Bestimmung der einzelnen Arten der Schimmelpilzsporen ist nicht eingegangen worden.

Im grossen ganzen kann man über die Neigung einzelner Futtermittel, Schimmel zu bilden, etwa folgendes aussagen:

Erdnuſskuchen, öfters schimmelhaltig, Bacillenbildung weniger auffallend.

Baumwollsamenkuchen, eher bakterien- als schimmelhaltig, zeigt oft alkalische Reaktion nach der Gärung.

Reismehl: Neigung zur Schimmelbildung; auch sind oft Mikrokokken (Perlschnüre) beobachtet worden.

Kokoskuchen verhält sich günstiger; doch kommt hier auſser Bacillus subtilis oft ein Pilz vor, ähnlich den Sproſspilzen, dessen Identifikation bisher nicht möglich war.

Palmkuchen neigen sehr wenig zur Pilz- und Sporenbildung.

Letzteres stimmt auch mit den Urteilen der Praxis überein, welche dem Palmkuchen vielfach den Vorzug giebt.

Andere Kriterien, wie Geruch, Geschmack u. s. w. sind zu subjektiv, als dafs man ihnen allgemeine Bedeutung zulegen dürfte. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Strafsburg, 1885. 537—38.)

A. Tichomiroff, *Nachtrag zu den chemischen Studien über die Entwicklung der Insekteneier* (vergl. **85.** 557.) (Ztschr. physiol. Chem. **9.** 566—67. [20. Mai.] 25. Juli.)

Ellenberger und **V. Hofmeister,** *Über die Verdauungssäfte und die Verdauung des Pferdes. — Eigenschaften und Wirkungen des Pankreassaftes.* Das Extrakt des Pferdepankreas verzuckert Stärke, löst Eiweifskörper auf, spaltet Fette, bringt das Caseïn zur Gerinnung und wandelt Zucker in Milchsäure um; Cellulose löst es nicht. Das diastatische Ferment wird durch Säuren in seiner Wirkung beschränkt und schon bei 0,2 p. C. Säuregehalt ganz unwirksam, derart, dafs auch beim Alkalisieren die Wirksamkeit verbleibt; Zusatz von Galle unterstützt die Fermentwirkung. Wasserentziehung (Trocknen an der Luft tötet das Ferment nicht, ebensowenig Kälte; das Ferment ist schwer diffusibel. Die Trypsinwirkung wird durch Säuren beeinträchtigt, durch Alkalien gefördert; die durch Säurezusatz (0,02 bis 0,2 p. C. HCl, 0,3—0,4 p. C. Milchsäure) unwirksam gemachten Extrakte werden beim Alkalisieren wieder schwach wirksam, wenn der Säurezusatz gering war, bei stärkerem Zusatz bleibt die Wirksamkeit aus; Zusatz von Alkalien, insbesondere Natriumcarbonat, steigert die Fermentwirkung, Kälte und Wasserentziehung ertöten das Trypsin nicht; Gallenzusatz beeinträchtigt die Wirkung nicht. In den Drüsenzellen ist nur eine Vorstufe des Trypsins (Zymogen) enthalten. Aus Eiweifskörpern bildet das Trypsin erst Hemialbumose (Propepton), dann Pepton, ebenso wandelt es die Zwischenprodukte der Magenverdauung, Acidalbumin und Hemialbumose, rasch in Pepton um. Das Trypsin und das Labferment diffundirt schwer, das Fettferment leichter. Milchsäureferment findet sich im Pankreas nur in Spuren. Sämtliche Fermente lassen sich durch Alkohol aus den Extrakten niederschlagen und getrocknet aufbewahren. — Von Desinfektionsmitteln beeinträchtigen Carbol- und Salicylsäure die Wirksamkeit der Extrakte nicht. Sublimat sehr stark. Calomel nur wenig. Hafer, Fleisch, Käse, elastisches Gewebe werden von den Extrakten verdaut, dagegen Chondrogen und Chondrin, Sehnen-, Horn- und Knochengewebe kaum angegriffen. Rohes Fleisch wird rascher gelöst, als gekochtes. Die im Magen des Pferdes vorfindlichen Futtermassen werden durch Pankreassaft lebhaft verdaut. (Arch. f. wissensch. u. prakt. Tierheilkunde **11.** 142; Med. C.-Bl. **23.** 626—27.)

Immanuel Munk, *Zur Frage der Fettresorption.* Die Abhandlung enthält einige thatsächliche Bemerkungen zu der Arbeit von LANDWEHR: „Zur Lehre von der Resorption des Fettes" (**85.** 756) und betont vor allem, dafs der Befund von tierischem Gummi im Magen- und Darminhalt für die Frage der Fettresorption als ein wesentlicher Faktor sich nicht verwerten läfst, da er nicht im Stande ist, die für das Verständnis dieses Vorganges bei Carnivoren (und vermutlich auch beim Menschen) noch bestehenden Schwierigkeiten zu heben oder auch nur sichtlich zu vermindern. (Ztschr. f. physiol. Chem. **9.** 568—76 (16. Juni) 25. Juli. Berlin.)

Cervello, *Neurin und seine Wirkung.* Das Neurin des Handels hat sich bei eingehender Untersuchung als ein Gemenge von Trimethyloxäthyl- und Trimethylvinylammonium in schwankenden Verhältnissen erwiesen. CERVELLO hat es sich deshalb zur Aufgabe gemacht, die Wirkung dieser beiden Körper isolirt zu studieren, und stellte dieselben zu diesem Behufe synthetisch dar. Die Oxäthylbase erhielt er durch Erhitzen von 2 Tln. Trimethylamin mit 3 Tln. Glykolmonochlorhydrin im geschlossenen Rohr als schön krystallisiertes, durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol noch zu reinigendes Chlorhydrat. Hieraus kann durch Erhitzen auf 140° im geschlossenen Rohr zusammen mit Phosphor und konzentrierter Jodwasserstoffsäure Trimethyljodäthylammoniumjodür und aus diesem durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd die Vinylbase rein und frei erhalten werden. Es hat sich nun gezeigt, dafs die Wirkung der letzteren diejenige der Oxäthylbase an Energie weit übertrifft. Ferner wurde konstatiert, dafs diese Wirkung sich aus derjenigen von Curavin und Muscarin zusammensetzt, sowie dafs nur der letztere Teil sich in einem Antagonismus zum Atropin befindet. (Ann. di Chim. med. farm. **85.** 298; Arch. Pharm. [3] **23.** 681—682.)

Georg Jablonowski, *Über die Einwirkung des Quecksilbers auf den tierischen Organismus.* (Inaug.-Dissert. 23. Juli 1885. Berlin.)

Paul Alfred Friedländer, *Über die Convallaria majalis.* Die Versuche ergaben, dafs die Convallaria majalis ein intensives Herzgift ist. Die verschiedenen bei den Untersuchungen benutzten Präparate (Extractum Convallariae, Convallamarin von TROMSDORF, MERCK und GEHE & COMP., sowie Extractum herb. Convallar. fluid von PARKE, DAVIS und DETROIT) wirken verschieden; selbst die Wirkung des einzelnen Präparates ist je

nach der Dosis eine andere. Die Wirkung auf den Blutdruck ist nicht konstant. Beim Menschen beeinflussen verschiedene Präparate die Pulszahl und das Aussehen der Pulswelle in ungleicher Weise. Solange nicht ein Präparat hergestellt ist, das stets in gleicher Weise wirkt, ist von einem Ersatze der Digitalis durch die Convallaria majalis abzusehen. Bei Eingabe des Mittels muſs die gröſste Vorsicht beobachtet werden, wenn man nicht weiſs, wie das betreffende Individuum auf das Präparat reagirt. (Inaug.-Dissert. 23. Juli 1885. Pharmakolog. Laboratorium der Universität Berlin.)

Albert Döderlein, *Stickoxydulsauerstoffanästhesie.* (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Straſsburg 1885. 111—19. Erlangen.)

C. Schwarz, *Chininum tannicum.* 60 g Tannin werden in 1 l Wasser kalt gelöst und einem Liter einer zweiprozentigen Natriumdicarbonatlösung hinzugemischt. Die klare Flüssigkeit wird mit einer Lösung von 40 g Chininsulfat, 27 g verdünnter Schwefelsäure in 1 l Wasser versetzt und die dabei entstandene Fällung so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagiert. Das gelblichweiſse Chinintannat, welches höchst wahrscheinlich nach der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_{14}H_{10}O_9)_2$ zusammengesetzt ist, wird hierauf getrocknet und zerrieben. Das so dargestellte Präparat enthält $33^1/_2$ p. c. Chinin, während das Chinintannat des Handels kaum mehr als 20 p. c. Chinin enthält. (Pharm. Ztg. **30.** Nr. 53. 511.)

7. Analytische Chemie.

P. Guyot, *Verfälschung des Phenolphtaleïns.* Der Vf. teilt mit, daſs er eine Probe Phenolphtaleïn mit Curcuma und eine andere mit Natriumsulfat verfälscht gefunden. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **12.** 266—67.)

G. Burkhard, *Titrationen mit Lackmoïd als Indikator* (vgl. **35.** 279). Verfasser hat mit Lackmustinktur und mit dem Lackmoïd eine Reihe von vergleichenden Titrationen ausgeführt, welche mit kaustischen Alkalien und alkalischen Erden gleiche Resultate ergaben. Die um ca. 0,1 ccm zu niedrigen Befunde bei der Titration der mit Lackmus gefärbten kalten Alkalilösung sind zweifellos durch den kaum zu vermeidenden Gehalt der Normallauge an Alkalicarbonat verursacht, indem die freigewordene und in der Lösung verbliebene Kohlensäure den Übergang von Blau in Rot nicht ganz scharf erscheinen resp. die Rotfärbung etwas früher eintreten lieſs. So kleine Mengen freier Kohlensäure wirkten auf Lackmoïd nicht ein, da bei ihm der Farbenwechsel auch bei der Titration in der Kälte mit gröſster Schärfe beobachtet wurde. Auch bei der Titration von Alkalicarbonaten stimmten die erhaltenen Resultate sowohl unter sich, als auch mit den berechneten Mengen Säure so vollkommen überein, wie die Genauigkeit der Titrirmethode selbst es nur erreichen läſst. Der Lackmoïd zeigte sich durchaus beständig sowohl in kochender saurer, als alkalischer Lösung; bei dem geringsten Überschuſs an Säure oder Alkali trat der Farbenwechsel mit überraschender Schärfe ein und scheint er auch die sorgsamst bereitete Lackmustinktur an Empfindlichkeit zu übertreffen. Zur annähernden Bestimmung der letzteren wurden 100 ccm mit Lackmoïd gefärbten Wassers mit 0,5 ccm einer $^1/_{100}$ normalen Alkalilösung versetzt und erschien der vorher rote Farbstoff bei der so hergestellten Alkalität des Wassers noch rein blau. Hiernach zeigt er noch in Kalklösungen 0,00014, in Sodalösungen 0,00025 Volumproz. Kalk, resp. Soda an. Bei gleicher Empfindlichkeit übertrifft das Lackmoïd auch den sorgfältigst zubereiteten Lackmusauszug an Reinheit der roten resp. blauen Farbe und an Schärfe des Farbenwechsels. Die alkoholische Lackmoïdlösung ist von unbegrenzter Haltbarkeit. — Bei der Darstellung des Lackmoïdes ist ein Ueberschuſs an Salzsäure sorgsamst zu vermeiden, und ist es zur Erreichung gröſster Empfindlichkeit selbstverständlich Bedingung, daſs rote alkoholische Lösung absolut neutral sei. (Scheibler's N. Z. **15.** 136—37.)

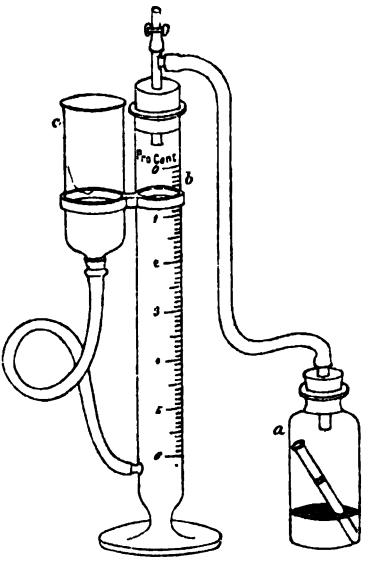
H. Hager, *Anwendung der Sulfocarbonate des Ammoniums und Kaliums in der qualitativen und quantitativen Analyse.* III. Forts. von S. 689. (Pharm. Centralh. **26.** 416 bis 417. Anf. Sept.)

E. Königs, *Über Butteraräometer.* (Rep. anal. Chem. **5.** 278—80. Anf. September. Krefeld.)

G. Biscaro, *Über einen Übelstand bei der volumetrischen Chlorbestimmung nach dem Mohr'schen Verfahren.* Nach diesem Verfahren wird bekanntlich Kaliumchromat als Indikator zugesetzt. Wenn nun gleichzeitig Nitrate anderer Metalle, speziell der Alkali- und Erdmetalle vorhanden sind, so thut der erwähnte Indikator seine Schuldigkeit nicht vollständig, es tritt vielmehr die Fällung von rotem Chromsilber zu spät ein, sei es nun, daſs ein Doppelsalz jener Nitrate mit dem Silbernitrat entsteht, welches durch Kaliumchromat nicht gefällt wird, so daſs man erst einen erheblichen Silberüberschuſs

zusetzen muſs, sei es, daſs das schon gebildete Chromsilber von jenen Nitraten in kleinen Mengen gelöst wird. Diese Beobachtung hat besonders Wert für Chlorbestimmung in organischen Stoffen, wenn man dieselben hierzu mit Kalk glüht und dann in Salpetersäure aufnimmt. Es scheint sogar, daſs nicht nur Nitrate, sondern auch andere Salze in ähnlicher Weise bei dem MOHR'schen Verfahren durch ihre Anwesenheit störend einwirken. (Ann. di Chim. med. farm. 1885. 241; Arch. Pharm. **23.** [3] 683.)

A. W. Gerrard, *Einfacher Apparat zur Bestimmung des Harnstoffes.* Dieser Apparat besteht aus drei Teilen, *a, b, c.* Das Fläschchen *a* enthält ein Reagensgläschen von 5 ccm Inhalt; durch einen Kautschukschlauch ist das Gefäſs *a* mit *b*, und dieses von seinem unteren Ende aus wiederum mit *c* verbunden. Beide Gefäſse, *b* und *c*, sind mit einer Klammer so befestigt, daſs *c* auf und nieder bewegt werden kann. Zum Gebrauche werden zunächst die Gefäſse *b* und *c* bis zum Nullstriche mit Wasser gefüllt, in die Flasche *a* 25 ccm einer Natriumhypobromitlösung und in das Reagensgläschen 5 ccm des zu prüfenden Harns gegeben. Die Kautschukstöpsel werden fest eingedrückt, so daſs keine Luft eindringen kann, und darauf nochmals geprüft, ob das Wasser auf dem Nullstriche richtig einsteht. Wenn dieses nicht der Fall ist, so öffnet man den Quetschhahn oben am Gläschen *b* und schlieſst ihn, sobald das Wasser den Nullpunkt erreicht hat. Darauf neigt man das Gefäſs *a* so, daſs der Harn aus dem Reagensgläschen herausflieſst; es erfolgt ein Aufbrausen und der entwickelte Stickstoff drückt das Wasser in das Gefäſs *c*. Das Ende der Reaktion wird durch das Aufhören der Gasentwicklung angezeigt. Man kühlt darauf das Gläschen *a* in kaltem Wasser, um die Ausdehnung des Gases zu vermindern und stellt dann die beiden Wasserniveaus in *c* und *b* gleich hoch. Die Graduierung in *c* ist so eingerichtet, daſs man sofort den Harnstoffgehalt in Prozenten ablesen kann, daſs also zwei Teilstriche unter drei die Menge von 3,2 p. c. Harnstoff ausdrücken.



Zur Bereitung der Natriumhypobromitlösung werden 100 g Ätznatron in 250 ccm Wasser gelöst und zu 23 ccm dieser Lösung 2,2 g Brom hinzugesetzt. (Pharm. Journ. Transact. [3.] 755; Arch. Pharm. [3.] **23.** 283—84.)

Kleine Mitteilungen.

Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe durch Elektrolyse, von EWER und PICK. Wenn man zwei Platinelektroden in eine Schwefelwasserstoff enthaltende Lösung von Paramidodimethylanilin in verdünnter Schwefelsäure taucht, so entwickelt sich an der Kathode alsbald Wasserstoff, während die Flüssigkeit am positiven Polbleche sich bläut. Die Blaufärbung verschwindet bald wieder, und das vorher blanke positive Polblech bedeckt sich mit einem grauen Anfluge. Wischt man das Blech blank, so tritt sofort wieder Blaufärbung ein, um jedoch bald wieder zu verschwinden. Sorgt man durch beständiges Bestreichen mittels eines Pinsels dafür, daſs das Blech blank bleibt, so tritt bald ein Punkt ein, an welchem unter beständiger Wasserstoffentwicklung an der Kathode sämtlicher Schwefelwasserstoff der Flüssigkeit verschwunden ist, während letztere sich blau zu färben beginnt. Die Flüssigkeit enthält jetzt hauptsächlich Methylenweiſs in Lösung. Wenn die Menge Schwefelwasserstoff unzureichend war, so hat sich neben Methylenweiſs noch die Leukoverbindung des Dimethylanilingrüns, das Tetramethyldiamidodiphenylanilin, gebildet, eine Leukoverbindung des Methylenrots tritt nicht auf. Die Flüssigkeit färbt sich immer blau, bis schlieſslich eine Zunahme der Blaufärbung nicht mehr eintritt.

An Stelle des Schwefelwasserstoffes lassen sich Rhodanwasserstoff, Wasserstoffpersulfid, Sulfo-

kohlensäure, Schwefelharnstoff, Senföle, überhaupt sämtliche Schwefelverbindungen anwenden, welche bei der Elektrolyse am positiven Polbleche Schwefel abscheiden.

In gleicher Weise behandelt, geben sämtliche Paramidoderivate primärer, sekundärer und tertiärer aromatischer Amine violette bis grünblaue schwefelhaltige Farbstoffe, von welchen die aus Paramidodiphenylamin etc. in Wasser unlöslich sind. Auch die Leukoverbindungen der Körper, welche zur Dimethylanilingrüngruppe gehören, sowie das Hydrazodimethylanilin etc. liefern bei der Elektrolyse unter den angeführten Umständen schwefelhaltige blaue oder violette Farbstoffe.

Der Apparat ist wesentlich ein Bottich, in welchem sich eine vertikale Welle dreht. Diese trägt drei Rührflügel, und aufser diesen zwei mit Bürsten besetzte Flügel, welche sich den beiden verplatinierten horizontalen Kupferplatten gegenüber befinden und die Ablagerungen von diesen abstreifen. (Chem. Ind. **8.** 218—19.)

Opakgrünes Email. 8 Tle. Krystallglas (Bleiglas), 2 Tle. Borax, 1 Tl. Zinnoxyd, 1 Tl. Schafknochen, weifs, kalziniert, 1 Tl. blaues kohlensaures Kupferoxyd, 1 Tl. grünes kohlensaures Kupferoxyd. Je nach dem gewünschten schönen Tone wechselt man in dem Verhältnisse der beiden Kupferoxyde, fügt auch noch $^1/_4$—$^1/_2$ Tl. Chromoxyd zu und erreicht auf diese Weise eine ganz hübsche Farbenskala. (Monit. de la Céramique; Sprechsaal 1885. 452.)

Feiner Platindraht, von H. F. Read. Der Vf. hat Platindraht so fein ausgezogen, dafs derselbe dem bloßen Auge nicht sichtbar, wohl aber durch das Gefühl wahrnehmbar ist. Nur gegen ein weifses Papier kann man denselben mittels eines Vergrößerungsglases wahrnehmen. Bei der Herstellung dieses feinen Drahtes wurde zuerst ein Stück Platindraht Nr. 18 in ein Silberrohr fest eingeschlossen und dieses mit einem Platinkern versehene Silberstäbchen alsdann durch das Drahtzieheisen so dünn ausgezogen, bis es die Stärke des Originaldrahtes hatte. Ein kurzes Stück des so erhaltenen versilberten Platindrahtes wurde wiederum in ein Silberrohr, wie das vorhergehende, eingeschlossen und abermals in gleicher Weise ausgezogen. So wurde das Ausziehen wiederholt, bis der Platindraht die gewünschte Feinheit erlangt hatte, worauf das Silber durch Abbeizen mit Salpetersäure entfernt wurde. Während der Bearbeitung mufste der Draht mehrmals ausgeglüht werden. Man will diesen feinen Draht anstatt der Spinnwebfäden für die Fadenkreuze in Fernrohren für Feldmefszwecke verwenden, die aufserordentliche Feinheit macht aber die Handhabung desselben fast unmöglich. (Min. and Scient. Press; Pol. Not. **40.** 223—24.)

Inhalt: Biscaro, G., Volumetrische Bestimmung des Chlors 830. — Burkhard, G., Titration mit Lackmoid als Indikator 830. — Cervello, Neurin 829. — Döderlein, A., Stickoxydulsauerstoffanästhesie 830. — Ellenberger und V. Hofmeister, Verdauung des Pferdes 829. — Ehrenberg, A., Fulminursäure 824; Chlor- und Bromfulminursäure 825. — Emmerling, E., Untersuch. von Futtermitteln 838. — Ewer und Pick, Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe durch Elektrolyse 831. — Fischer, O. W., Dichinolyle 823. — Fittig, R., Kondensation von Acetessigäther mit zweibasischen Säuren 822. — Frank, B., Mycorrhiza der Bäume und Monotropa hypopitys 826. — Friedländer, P. A., Convallaria majalis 839. — Gerlach, G. Th., Alkohol und Gemische von Alkohol und Wasser 818. — Gerrard, A. W., Apparat zur Bestimmung des Harnstoffes 831. — Guyot, P., Verfälschung des Phenolphtaleins 830. — Hager, H., Anwend. der Sulfocarbonate des Ammoniums und Kaliums in der qualit. und quant. Analyse 830. — Jablonowski, G., Einwirk. von Quecksilber auf den tierischen Organismus 829. — Königs, Butterrefsometer 830. — Kreusler, U., Assimilation und Atmung der Pflanzen 827. — Lossen, W., Molekular- und Atomvolum 817. — Munk, J., Fettresorption 829. — Niederstadt, B., Phosphatguano und Ammoniake 828. — Opakgrünes Email 832. — Read, H. F., Feiner Platindraht 832. — Schär, E., Wirkung der Blausäure auf Samen 826. — Schulze, E., Bildung von Sulfaten in keimenden Erbsen 826. — Schwarz, C., Chininum tannicum 830. — Tichomiroff, A., Entwicklung der Insekteneier 829. — Wiesner, J., Gummiferment 825. — Wolff, L., Konstitution der α-Angelikalactone 821. — Wulf, P., Fraktionierte Destillation 817.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 9 ist soeben zur Ausgabe gelangt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 45. **Chemisches** 11. November 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Wilh. Ostwald, *Elektrochemische Studien.* Zweite Abhandlung (S. 167). Das *Verdünnungsgesetz.* In dieser Arbeit bestimmt der Vf. die Abhängigkeit des molekularen Leitvermögens der Säuren von dem Verdünnungsgrade. Folgende Säuren sind nach dieser Richtung untersucht worden. A. Einbasische: Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Salpetersäure, Chlorsäure, Überchlorsäure. B. Zweibasische: Selenige Säure, phosphorige Säure, Malonsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Methylendisulfonsäure. (Journ. prakt. Chem. **31**. 433—62. Ende Juli. [1. Mai.] Riga. Polytechnikum.)

D. Joh. Walter, *Galvanische Elemente.* Der Vf. benutzt zum Füllen der BUNSEN'schen Kohleelemente anstatt der Salpetersäure, sowie an Stelle der von ihm früher benutzten TROUVÉ'schen Lösung (**33**. 451) eine Lösung von Natriumdichromat mit Schwefelsäure. Es wird das käufliche, wasserhaltige, krystallisierte Salz, $Na_2Cr_2O_7 + 2Aq$, angewendet. Auf 150 g desselben kommen 250 g konzentrierte Schwefelsäure und 250—350 ccm Wasser. Die Versuche haben ergeben, dafs solche Elemente hinreichend konstant sind und viele Stunden lang ebenso gut als die BUNSEN'schen Salpetersäureelemente benutzt werden können. Die Lösung wird nur in die Kohlenzellen gegossen, für das amalgamierte Zink wird verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) benutzt.

Der Vf. beschreibt aufserdem eine Vorrichtung, mittels deren er die Elemente bequem füllen und wieder entleeren kann, ohne dieselben von ihrem Platze zu nehmen. Diese Vorrichtung besteht aus zwei Standgefäfsen für Chromsäurelösung und für Schwefelsäure. Das Füllen geschieht durch Auslaufenlassen der Lösungen mittels eines Hebers und Kautschukschlauches, das Entleeren durch Absaugen in die Standgefäfse unter Vermittelung einer Wasserluftpumpe. (Journ. prakt. Chem. **31**. 527—536. Ende Juli.)

C. Gräbe, *Schmelzpunktsbestimmung.* Der Vf. schlägt vor, die zur Bestimmung der Schmelzpunkte benutzten Thermometer mit solchen, die vollkommen ins Bad tauchen, zu vergleichen und so die Bestimmungen zu korrigieren. Zu diesem Zwecke sind drei Thermometer nötig, bei denen dicht über der Thermometerkugel sich die festen Punkte der Siedepunkte des Wassers, Naphtalins und Benzophenons befinden. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Strafsburg 1885. 363.)

4. Organische Chemie.

C. Willgerodt, *Über gemischte Halogenbenzole, direkt dargestellt durch Übertragen der Halogene mit Hilfe von Eisen.* Durch Einwirkung der Halogene auf Benzol und diejenigen einheitlichen Halogenbenzole, die nicht auf direktem Wege aus diesem Kohlenwasserstoffe erzielt werden können, läfst sich, wenn gedachten Substanzen metallisches Eisen hinzugefügt wird, eine grofse Anzahl gemischter Halogenbenzole gewinnen.

Um Wiederholungen vorzubeugen, sei gleich von vornherein erwähnt, dafs das Eisen, das als Ausgangsmaterial für die Halogenübertragung gewählt wurde, stets in Form von

Eisendreh- oder auch Eisenfeilspänen zur Anwendung gelangte. Mono-, Di- und Tri-, in manchen Fällen auch die Tetraverbindungen, entstehen meist schon ohne Wärmezufuhr. Zur Erzeugung der Tetra-, Penta- und Hexahalogenbenzole wurden die mit den erforderlichen Materialien beschickten Kölbchen über Asbesttellern durch kleine Flammen schwach erwärmt. Die meist dunkel gefärbten Reaktionsgemische wurden zunächst immer mit Wasser behandelt, um lösliche Eisenverbindungen zu entfernen. Nach dieser Operation wurde der Rückstand mehrere Male mit Alkohol ausgekocht, und, wenn die darin schwer löslichen Hexaverbindungen vorlagen, der bleibende Rest in Benzol oder Toluol aufgenommen und durch ein heifses Filter filtriert. Die alkoholischen Auszüge sind stets sehr dunkel gefärbt, aber durch Ausfällung der Substanzen mit Wasser werden sie gereinigt. Auch die Benzol- und Toluolauszüge erscheinen meist noch dunkel, die daraus anschiefsenden Nadeln lassen sich durch Waschen mit Alkohol und Wasser entfärben und werden schliefslich durch Sublimation schneeweifs erhalten.

Die gemischten Halogenverbindungen zerfallen nach der Art der darin vorhandenen Halogene in folgende Abteilungen: Chlorbrombenzole, Chlorjodbenzole, Bromjodbenzole und Chlorbromjodbenzole.

1. *Chlorbrombenzole.* Mit Hilfe der KEKULÉ'schen Benzoltheorie lassen sich 67 Chlorbrombenzole ableiten. Vf. hat die Arbeit in Angriff genommen, alle diejenigen hierhergehörigen Körper, die sich durch direkte Halogenisation erzeugen lassen, darzustellen, und hofft, dieselbe im nächsten Wintersemester zu vollenden. Folgendes möge als vorläufige Mitteilung betrachtet werden.

p-Chlorbrombenzol, $C_6H_4Cl^1Br^4$. Diesen bereits bekannten Körper hat Vf. auf direktem Wege erstens durch Chlorieren von Monobrombenzol und zweitens durch Bromieren von Monochlorbenzol gewonnen. Die letzte Darstellungsweise verdient den Vorzug, weil sie sich rasch ausführen läfst und eine sehr gute Ausbeute sichert, dazu ein Produkt liefert, das schon nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol den festgestellten Schmelzpunkt 67°, zeigt.

o-Chlorbrombenzol wurde bei der angedeuteten Halogenierung wohl aus dem Grunde nicht beobachtet, weil immer nur geringe Mengen der erforderlichen Ausgangsprodukte bearbeitet wurden.

a-o-Dichlorbrombenzol, $C_6H_3Br^1Cl^4Cl^5$ wurde erstens erhalten durch Chlorierung von Brom- und p-Chlorbrombenzol, zweitens durch Bromierung von o-Dichlorbenzol. Es ist eine Flüssigkeit, die bei 225—230° siedet; in einer Kältemischung erstarrt sie vollständig unter Bildung nadelförmiger Krystalle, die bei gewöhnlicher Temperatur sofort wieder schmelzen. Für die Konstitution dieser Verbindung sprechen die zu ihrer Darstellung gewählten Ausgangsmaterialien und die daraus durch Chlorierung und Bromierung hervorgehenden Tri-, Tetra- und Hexahalogenbenzole. Durch doppelte Chlorierung von Brombenzol konnten vermutlich die folgenden drei Körper entstehen: 1. $C_6H_3Br^1Cl^4Cl^5$; 2. $C_6H_3Br^1Cl^2Cl^4$; 3. $C_6H_3Br^1Cl^2Cl^5$.

Diese führen dann durch einfaches Bromieren voraussichtlich zu den folgenden Tetraverbindungen: 1'. $C_6H_2Br^1Br^2Cl^4Cl^5$; 2'. $C_6H_2Br^1Cl^2Cl^4Br^5$; 3'. $C_6H_2Br^1Cl^2Br^4Cl^5$. Da nun das in Rede stehende Dichlorbrombenzol auch aus reinem p-Chlorbrombenzol erhalten wurde, so brauchen die Formeln 3 und 3' nicht weiter berücksichtigt zu werden, und da dasselbe aus dem o-Dichlorbenzol hervorging, so können auch die Formeln 2 und 2' nicht mehr in Betracht kommen. Für die Trihalogenverbindung bleibt somit nur die Formel 1. Bei dieser Beweisführung ist die Voraussetzung gemacht, dafs die durch direkte Halogenierung des Benzols entstehenden Triprodukte unsymmetrischer, die Tetraverbindungen symmetrischer Struktur sind. Diese Voraussetzung stützt sich auf Erfahrung, und sie wird weiter dadurch gerechtfertigt, dafs das aus dem p-Chlorbrombenzol sich ableitende Dichlorbrombenzol durch Bromierung zu einem bei 150° schmelzenden Dichlordibrombenzol und zu einem bei 273° schmelzenden Tetrabromdichlorbenzol führt, zwei Körper, die auch durch Bromieren von o-Dichlorbenzol gewonnen wurden. Da indessen das zur Verwendung gelangende o-Dichlorbenzol — wenngleich es den richtigen Siedepunkt hatte und bei gewöhnlicher Temperatur flüssig blieb — durch die isomere Paraverbindung verunreinigt wurde, so soll die Bromierung mit vollständig reinem Material wiederholt werden.

Brom-p-Dichlorbenzol, $C_6H_2Cl^1Br^2Cl^4$, wurde durch Bromierung von p-Dichlorbenzol.

Chlor-p-Dibrombenzol, $C_6H_3Br^1Cl^2Br^4$, durch Chlorieren von p-Dibrombenzol, und endlich:

Brom-p-Chlorbrombenzol, durch Bromieren von p-Chlorbrombenzol darzustellen gesucht. Die Cl-Halogenisation geht in allen diesen Fällen vorzüglich von statten. Die erhaltenen Reaktionsprodukte müssen, ehe Vf. darüber berichten kann, noch genauer untersucht werden. Die Konstitution der vierten Verbindung wird Vf. durch Bearbeitung der Dibrombenzole feststellen.

s-Bromtrichlorbenzol (p-Dichlor-p-Chlorbrombenzol), $C_6H_2Br^1Cl^2Cl^4Cl^5$.

Die Struktur dieses Körpers erweist sich aus seiner Entstehung bei Chlorierung von Brom- und Bromierung von a-Trichlorbenzol. Beide Operationen führen zu einem nadelförmigen Produkte, dessen Schmelzpunkt, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, gegen 140—141° liegt. Chloriert man Brombenzol, so tritt das Bromtrichlorbenzol vorzüglich in dem Destillate auf, das zwischen 240—247° übergeht, eine gute Ausbeute davon erhält man dann, wenn man so lange Chlor einleitet, bis die ganze Masse bleibend fest wird.

s-Chlortribrombenzol (p-Dibrom-p-Chlorbrombenzol) $C_6H_2Cl^1Br^2Br^4Br^5$, ist dadurch leicht zu erhalten, dafs man Chlorbrombenzol oder auch p-Chlorbenzol bromiert. Die Darstellung dieses bei 161° schmelzenden Körpers durch Chlorierung von a-Tribrombenzol soll in nächster Zeit ausgeführt werden.

s-o-Dichlor-o-Dibrombenzol, $C_6H_2Cl^1Cl^2Br^4Br^5$, hat einen Schmelzpunkt von 150° und bildet sich, wenn man p-Chlorbrombenzol monochloriert und darauf bromiert, weiter aber auch dadurch, dafs man o-Dichlorbenzol bromiert.

s-Chlorbromchlorbrombenzol (p-Dichlor-p-Dibrombenzol), $C_6H_2Cl^1Br^2Cl^4Br^5$. Dafs die bei 147° schmelzenden, langen Nadeln die mit dem vorstehenden Namen belegte Verbindung wirklich ausmachen, ist aus dem Grunde sicher, weil dieselbe durch Bromierung von p-Dichlorbenzol und durch Chlorierung von p-Dibrombenzol dargestellt worden ist.

Brom-s-Tetrachlorbenzol, $C_6HCl^1Cl^2Br^3Cl^4Cl^5$, wurde dadurch zu erzeugen gesucht, dafs eine berechnete Menge Brom auf das s-Tetrachlorbenzol zur Einwirkung gelangte. Die aus den alkoholischen Auszügen gewonnenen Nadeln schmelzen bei 138°; ein darauf folgender Benzolauszug lieferte Krystalle vom Schmelzpunkt 130°. Da Pentachlorbenzol bei 85—86° schmilzt, so dürfte die bei 130° schmelzende Masse wohl zum gröfsten Teile aus Brom-s-Tetrachlorbenzol bestehen.

Pentabrommonochlorbenzol, C_6ClBr_5, krystallisiert in schönen weifsen Nadeln, die gegen 300° schmelzen. Diese Verbindung hat somit von den vom Vf. dargestellten Chlorbrombenzolen den höchsten Schmelzpunkt; sie mufste ja auch voraussichtlich dem Hexabrombenzol, das sich nach des Vf.s Methode mit Leichtigkeit erhalten läfst und einen Schmelzpunkt von 318° besitzt, in dieser Hinsicht nahekommen. Gewonnen wird sie durch Bromierung vom Monochlorbenzol, sowie auch der Monochlorbrombenzole.

Pentachlorbrombenzol, C_6BrCl_5. Läfst man Chlorgas auf Brombenzol in Gegenwart von Eisen einwirken, so sublimiert bei dem späteren Erhitzen das leicht entstehende Trichlorbrombenzol, so dafs man auf diesem Wege wohl kaum im stande sein wird, wenn man nicht mit Chloroform versetzt, zu der höchsten Halogenisationsstufe zu gelangen.

Leicht wird indessen das Pentachlorbrombenzol aus dem Pentachlorbenzol durch Bromierung hervorgehen.

s-Tetrabrom-p-Dichlorbenzol, $C_6Cl^1Cl^4Br_4$, schmilzt bei 270° und ist bis jetzt nur aus dem p-Dichlorbenzol durch Bromierung dargestellt.

s-Tetrachlor-p-Dibrombenzol, $C_6Br^1Br^4Cl_4$, wird leicht und sicher gewonnen aus dem s-Tetrachlorbenzol durch Bromieren. Durch anhaltendes Chlorieren von p-Dibrombenzol gelingt es ebenfalls, diese Substanz zu gewinnen. Die Reinigung ist in diesem Falle mühsam. Der Schmelzpunkt liegt gegen 242—243°.

v-Tetrabrom-o-Dichlorbenzol, $C_6Cl^2Cl^3Br_4$, Nadeln; Schmelzpunkt 273°. Darstellung: 1. Vollständige Bromierung von o-Dichlorbenzol, 2. Bromierung von a-o-Dichlorbrombenzol.

a-Trichlor-a-Tribrombenzol, $C_6Cl^1Cl^2Cl^4Br_3$, Nadeln; Schmelzpunkt 255—260°. Darstellung. 1. Trichlorierung von Brombenzol und vollständige Bromierung des entstandenen s-Trichlorbrombenzols, 2. Bromierung des a-Trichlorbenzols.

Die Darstellung der beiden übrigen noch zulässigen Trichlortribrombenzole hat Vf. bereits in Angriff genommen. Da das *s-Trichlor-s-Tribrombenzol* sicherlich durch Bromierung von s-Trichlorbenzol entstehen mufs, so hat sich Vf. dieses Ausgangsmaterial aus Anilin anfertigen lassen; das doppelt symmetrische Halogenbenzol dürfte übrigens schon bei der Bromierung des gewöhnlichen Trichloranilins auftreten. Das *v-Trichlor-v-Tribromanilin* soll ebenfalls über das v-Trichloranilin darzustellen gesucht werden; diese Arbeit wird aus dem Grunde erleichtert, weil sich nach des Vf.s Halogenisierungsmethode Metanitrochlorbenzol leicht aus Nitrochlorbenzol gewinnen läfst.

2. *Chlorjodbenzole. Phenyljodidchlorid*, ? $C_6H_5JCl_2$? Die Darstellung des Phenyljodidchlorides und die Überführung desselben in Chlorjodbenzole eignet sich in ausgezeichneter Weise zu *Vorlesungsversuchen*, wenn es sich darum handelt, die Bildung eines Chloradditionsproduktes zu demonstrieren und die Addition der Halogene von der Substitution zu unterscheiden. Beide Prozesse vollziehen sich, indem sie von interessanten Erscheinungen begleitet werden. Bei der Addition gehen Gas und Flüssigkeit in einen festen, gelblich gefärbten Körper über, und es tritt dabei kein Nebenprodukt auf; bei der darauf eingeleiteten Substitution verflüssigt sich das feste Additionsprodukt zunächst, unter Entwicklung eines in

die Augen fallenden entweichenden gasigen Nebenproduktes, um später bleibend fest zu werden. Bei der Ausführung der Versuche verfahre man folgendermafsen:

Man beschicke irgend ein Glasgefäfs mit ungefähr 1 g Jodbenzol, dem kein Überträger zugesetzt wird, und leite auf dasselbe einen Strom von Chlorgas. Die Flüssigkeit erstarrt sofort an der Oberfläche und wird und bleibt, dem Chlorstrome längere Zeit ausgesetzt, vollständig fest. Während des Einleitens von Chlor bildet sich nicht eine Spur von Salzsäuregas, ein Beweis dafür, dafs sich ein Additionsprozefs ohne Substitution vollzogen hat.

Diese Behauptung wird weiter dadurch bewiesen, dafs der erhaltene feste Körper, auf 115—120° erhitzt, unter reichlicher Chlorentwicklung dunkelgefärbtes, flüssiges Jodbenzol hinterläfst. In dem oberen Teile einer Schmelzpunktröhre, worin die Dissociation der Substanz ausgeführt wurde, bildet sich bei der dort herrschenden niedrigen Temperatur das feste Additionsprodukt aus zusammentreffendem Jodbenzol und Chlor zurück. Wichtig für die Erkennung der neu erhaltenen Substanz ist, dafs sich bei ihrer Zersetzung in der Hitze keine Salzsäure, sondern nur Chlor entwickelt; letzteres wurde in eine Jodkaliumlösung eingeleitet, wodurch Jod ausgeschieden wurde.

Um den Substitutionsprozefs vor Augen zu führen, bestreue man das erhaltene feste Additionsprodukt mit Eisenfeilspänen und leite wiederum Chlorgas in das Gefäfs. Nach kurzer Zeit schon wird die Masse unter starker Salzsäureentwicklung flüssig, um schliefslich wiederum bleibend fest zu werden. Bei diesem Substitutionsprozefs bilden sich Chlorjodbenzole; dieselben sind indessen schwierig zu reinigen und werden am besten unter Abkühlung in einer Chloroformlösung dargestellt, da sonst auch das Jod durch das Chlor deplaziert wird.

Die analytischen Belege für das Phenyljodidchlorid hat Vf. noch zu liefern. Er zweifelt nicht daran, dafs es ein Dichlorid repräsentiert, worin die Chloratome mit dem Jod in Verbindung stehen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs auch andere jodierte Kohlenwasserstoffe wie das Jodtoluol, sowie auch höher jodierte Benzole ein ähnliches Additionsvermögen zeigen; Darstellung und Studium derselben behält er sich vor.

p-Bromjodbenzol, $C_6H_4Br^1J^4$, bildet sich, wie es scheint, ausschliefslich, wenn man berechnete Mengen Brom auf Jodbenzol in Gegenwart von Eisen einwirken läfst. Die Einwirkung ist eine heftige und vollzieht sich mit aufserordentlicher Schnelligkeit. 10 g Jodbenzol werden nach dem Bromzusatz innerhalb einiger Minuten in festes Bromjodbenzol umgewandelt. Nach einmaligem Umkrystallisieren des Reaktionsgemisches aus Alkohol zeigen die gewonnenen Krystalle den festgestellten Schmelzpunkt 92°. Bromiert man 10 g Jodbenzol in Gegenwart von 10 g Chloroform, so geht der Prozefs weit langsamer vor sich; erst nach 25 Minuten schied sich das p-Bromjodbenzol in grofsen Platten aus.

s-Tribromjodbenzol, $C_6H_2J^1Br^2Br^4Br^6$. Wenn man 6 Atome Brom auf ein Molekül Jodbenzol in Chloroformlösung etc. zur Einwirkung bringt, so gewinnt man einen stark jodhaltigen Körper, der, wie der konstante Schmelzpunkt 164—165° andeutet, weiter nichts sein kann als ein Tribromjodbenzol. Bei der Darstellung dieses Körpers wird schon ziemlich viel Jod durch das Brom ausgeschieden, und es ist deshalb fraglich, ob sich diese Verbindung noch höher bromieren läfst. Lassen sich indessen die höher halogenisierten Bromjodbenzole auf dem bis jetzt betretenen Wege nicht bilden, so dürften sie doch durch Jodierung der Brombenzole erhalten werden können.

Chlorbromjodbenzole, wovon unsere Theorie eine so grofse Zahl voraussieht, sollen nach des Vf.s Methode durch Chlorierung der Bromjodbenzole, durch Bromierung der Chlorjodbenzole und endlich durch Jodierung der Chlorbrombenzole dargestellt werden. (Tagebl. d. Naturf. Ver. zu Strafsburg. 1885. 183—86. Freiburg i. B.)

H. Beckurts, *Zur Kenntnis der Konstitution der Sulfinsäuren.* Vf. berichtet über die Konstitution der Sulfinsäuren auf Grund einiger von R. Otto ausgeführten Versuche.

Über die Konstitution der Sulfinsäuren gelten zur Zeit zwei Ansichten, nach der einen sind dieselben aufzufassen als Derivate der Schützenberger'schen hydroschwefligen Säure. $\overset{\text{VI}}{S}\begin{matrix}R\\O\\OH\end{matrix}$, nach der anderen als Hydrine einwertiger Radikale der Formel $\overset{\text{VI}}{S}\begin{matrix}R\\O_2\\H\end{matrix}$.

Beweisend für die Auffassung der Sulfinsäuren als Verbindungen der letzteren Formel ist zur Zeit namentlich die Thatsache, dafs sulfinsaure Salze durch Einwirkung von Alkylhaloiden leicht in mit den Sulfonen völlig identische Verbindungen übergehen. Die von einer Seite geäufserte Ansicht, dafs diese Sulfone nicht primär entstanden, sondern sekundär aus den anfangs entstandenen Sulfinsäureäthern durch Umlagerung sich bildeten, ist durch die Darstellung der wirklichen Sulfinsäureäther und die Beobachtung, dafs diese sich nicht zu Sulfonen umlagerten, widerlegt. Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf phenyl- und toluolsulfinsaures Natrium wurde neben sehr geringen Mengen

von Phenyl-(Toluol-)Sulfonameisensäureäther unter Abspaltung von Kochsalz und Kohlensäure der Äthyläther der Benzol-, resp. Toluolsulfinsäure erhalten.

$$\text{I. } COCl.O.C_2H_5 + C_6H_5SO_2Na = NaCl + C_6H_5SO_2 - COO.C_2H_5$$
$$\text{II. } COCl.O.C_2H_5 + C_6H_5SO_2Na = NaCl + CO_2 + C_6H_5SOO.C_2H_5.$$

Die Äther der Sulfinsäure sind farblose, wasserhelle Flüssigkeiten, welche das Licht stark brechen und einen eigentümlichen aromatischen, an Schwefelverbindungen erinnernden Geruch besitzen. Sie sind nicht destillierbar und zerfallen bei Behandlung mit Wasser oder Kochen in Sulfinsäure, resp. sulfinsaures Salz und Alkohol. In Sulfone lassen sie sich nicht umwandeln. Die Existenz der bisher unbekannten Sulfinsäureäther zwingt uns im Verein mit der im Eingange erwähnten Synthese der Sulfone die Sulfinsäuren als Verbindungen mit vier und sechswertigem Schwefel anzusehen, so dafs also beide obige Formeln ihre Berechtigung haben. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Strafsburg. 1885. 362—63.)

Richard Seifert, *Über die Einwirkung von Natriummerkaptid auf Phenylester.* Die Alkohole haben, wie längst bekannt, viel schwächere saure Eigenschaften, als die Merkaptane. Die Merkaptide bilden sich leichter und sind gegen Wasser beständiger als die Alkoholate. In gleicher Weise stehen sich Phenole und Thiophenole gegenüber. In der vorliegenden Abhandlung stellt der Vf. die Beziehungen der Merkaptane zu den Phenolen klar, indem er zeigt, dafs auch hier das Phenol die stärkere Säure ist, also stärkere Affinität zu den Alkalien besitzt. Dieser Beweis ist durch eine Reihe von Reaktionen geführt worden, welche das Verhalten der Phenylester verschiedener Säuren zu Natriummerkaptid zeigen. Es hat sich herausgestellt, dafs jeder Phenylester hierbei unter Abscheidung von Phenolnatrium in den Thioäthylester übergeht:

$$(R^I - CO)-(OC_6H_5) + Na-(SC_2H_5) = (R^I - CO)-(SC_2H_5) + Na-(OC_6H_5).$$

Diese Reaktion geht mit leicht schmelzbaren Estern schon beim einfachen Zusammenreiben mit dem Merkaptid ohne Zusatz eines Lösungsmittels vor sich. Hierbei steigert sich die Reaktionswärme meist bis zum Schmelzen des Gemenges. Besser ist es, Äther als Verdünnungsmittel zu gebrauchen. — Da sowohl Natriumkaptid als auch Phenolnatrium in Äther kaum löslich sind, spielen Löslichkeitsverhältnisse bei dieser Vmsetzung keine Rolle. Da die Reaktion in ätherischer Verdünnung ohne grofse Wärmeentwicklung vor sich geht, so kann auch die Flüchtigkeit der Thioester, welche etwas gröfser ist als die der Phenylester, nicht in Betracht kommen. Der Vorgang kann daher nur durch die Annahme erklärt werden, dafs dem Komplex ($C_6H_5 - O$) — eine gröfsere Affinität zum Natrium und eine geringere zum Säurerest ($R^I - CO$) — innewohnt als dem Komplex ($C_2H_5 - S$) —; oder genauer, dafs die Affinität des Phenols zum Natrium vermehrt um die der Säuren zum Phenol plus der des Merkaptans zum Natrium. „Das heifst, Phenol ist saurer als Merkaptan, und letzteres basischer als Phenol."

I. Einwirkung von Natriummerkaptid auf Diphenylcarbonat. Die Reaktion geht in dem durch die obige Gleichung angegebenen Sinne von statten, indem 2 Mol. Natriummerkaptid auf 1 Mol. Diphenylcarbonat unter Bildung von *Dithioäthylcarbonat* $CO(SC_2H_5)_2$ einwirken; letzteres stimmte in seinen charakteristischen Eigenschaften mit den Angaben von R. Schmitt (Ber. Chem. Ges. 1. 166) überein.

II. Phenylformiat und Natriummerkaptid. Das Phenylformiat wurde nach der von Nencki (Journ. prakt. Chem. [2] **25**. 282) angegebenen Methode durch Erwärmen gleicher Mol. Ameisensäure und Phenol mit einem Drittelmolekül Phosphoroxychlorid dargestellt. Nach demselben Verfahren wurden fast alle zu dieser Arbeit benutzten Phenylester bereitet. Das Phenylformiat bildet eine ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch, welcher an den des Diphenylcarbonats erinnert. Siedepunkt 179—180°. Das weder rein noch trocken erhaltene Öl wurde in ätherischer Lösung mit Natriummerkaptid behandelt. Wasser löste aus dem Produkte Phenolnatrium und schied eine ätherische Schicht ab. Aus dieser erhielt man nur sehr geringe Mengen einer zwischen 80° und 90° siedenden Flüssigkeit, welche das Merkaptan an widrigem Geruch übertrifft. Es scheint hiernach, dafs Thioäthylformiat schon in der Kälte von wässerigen Alkalien verseift wird.

III. Thioäthylacetat aus Phenylacetat. Dasselbe entsteht nach der angegebenen Gleichung, es siedet bei 116—118°.

IV. Dithioäthylacetat aus Diphenylsuccinat. Letzteres setzt sich mit Natriummerkaptid sehr glatt nach der obigen Gleichung um. Das Dithioäthylsuccinat, welches bis jetzt noch nicht dargestellt wurde, bildet in reinem Zustande ein wasserhelles Öl von lauchartigem Geruch. Es färbt sich nach einiger Zeit gelblich und siedet unter ganz geringer Zersetzung bei 270—271°.

V. Trithioäthylcitrat aus Triphenylcitrat. Das Triphenylcitrat wurde in der angegebenen Weise durch Erhitzen von neutralem Natriumcitrat und Phenol mit Phosphor-

oxychlorid bereitet. Es bildet in reinem Zustande farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 124,5°. Mit 3 Mol. Natriummerkaptid setzt es sich in Phenolnatrium und Trithioäthylcitrat um; letzteres ist ein schwachgelbrotes Öl von merkaptanartigem Geruch und bitterem Geschmack.

VI. Thioäthylbenzoat aus Phenylbenzoat. Es bildet sich nach derselben Reaktion und ist ein Öl, welches bei 241—243° siedet und alle charakteristischen Eigenschaften des von ENGELHARDT, LATSCHINOW und MALYSCHEW beschriebenen Thioäthylbenzoats besitzt. Auch hier wurde die Gruppe C_6H_5O gegen C_2H_5S ausgetauscht, woraus hervorgeht, daſs auch die Phenylester aromatischer Säuren dasselbe Verhalten zeigen.

VII. Einwirkung von Natriummerkaptid auf Phenylsalicylat und Phenylmethylsalicylat. Thioäthylmethylsalicylat. Das Phenylsalicylat wurde durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Phenol mit $^1/_3$ Mol. Phosphoroxychlorid dargestellt. Es bildet farblose rhombische Tafeln (aus Methylalkohol) vom Schmelzpunkt 42—42,5°, ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heiſsem, weniger in kaltem Methyl- und Athylalkohol, leicht in Äther; in festem Zustand fast geruchlos, in verdünnter Lösung nach Wintergrünöl riechend; es wird durch kochende Natronlauge sofort verseift, während beim Zusammenreiben mit kalter konzentrierter Natronlauge ein dicker Brei von Natriumsalicylsäurephenylester $C_6H_4(ONa)(COOC_6H_5)$ entsteht. Dieses Salz zersetzt sich in kalter wässeriger Lösung auf Säurezusatz unter Abscheidung von unverändertem Phenylsalicylat, giebt aber beim Kochen sehr leicht Phenol und Natriumsalicylat. Um das Phenylsalicylat in Thioäthylsalicylat überzuführen, rieb man es mit absolutem Äther und der äquivalenten Menge Natriummerkaptid zusammen. Die Mischung gestand zu einem dicken Brei, welcher nicht wie in den früheren Fällen in eine Lösung überging, sondern nichts weiter als Natriumphenylsalicylat, $C_6H_4(ONa)(COOC_6H_5)$, und Merkaptan enthielt. Die dem Merkaptan überlegene Säurenatur des Phenols hatte sich auch hier geltend gemacht, aber nicht durch Bildung von Phenolnatrium und Thioäthylsalicylat, sondern in der Weise, daſs das substituierte Phenol $(C_6H_5OCO.C_6H_4)OH$ seinen Hydroxylwasserstoff gegen das Metall des Merkaptids austauschte:

$$C_6H_4\begin{matrix}COOC_6H_5\\OH\end{matrix} = NaSC_2H_5 = C_6H_4\begin{matrix}COOC_6H_5\\ONa\end{matrix} + C_2H_5SH.$$

Da das entstandene Natriumsalz in Äther vollständig unlöslich ist, hatte der Zusatz eines zweiten Moleküls Natriummerkaptid keine Wirkung. Auch der Ersatz des Äthers durch Alkohol führte nicht zu dem gewünschten Thioäthylsalicylat. Es blieb daher nur übrig, die Reaktion an einem Phenylsalicylat zu studieren, dessen Hydroxylwasserstoff durch ein Alkyl ersetzt war. Vf. wählte *Phenylmethylsalicylat* und stellte dieses aus Methylsalicylsäure und Phenol ganz analog dem Phenylsalicylat dar. Es bildet weiſse, sechsseitige, wahrscheinlich monokline Prismen (aus absolutem Alkohol) vom Schmelzpunkt 59°, ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in warmem, schwerer in kaltem Methyl- und Athylalkohol, sehr leicht löslich in Äther. Die Reaktion mit Natriummerkaptid erfolgt nach der Gleichung: $CH_3O.C_6H_4.COOC_6H_5 + NaSC_2H_5 = CH_3O.C_6H_4.COSC_2H_5 + NaOC_6H_5$. Es findet also auch hier Umsetzung nach der obigen Gleichung statt. Das dabei entstandene *Thioäthylmethylsalicylat* ist ein wasserhelles Öl, welches analog dem Thioäthylbenzoat nach Merkaptan und zugleich aromatisch riecht. Siedepunkt 197—198° bei 80 mm Druck.

Wegen der leichten Zugänglichkeit der Phenylester bietet die in vorliegender Abhandlung beschriebene Reaktion eine sehr bequeme Methode zur *Darstellung von Thioestern* besonders solcher Säuren, deren Chloride schwer darzustellen sind. Davon abgesehen bildet das Hauptergebnis dieser Arbeit die Erkenntnis, daſs Phenol saurer ist als Merkaptan. „Alkohol, Merkaptan, Phenol, Thiophenol“ bilden somit eine Reihe, in welcher von links nach rechts die basischen Eigenschaften ab-, die sauren zunehmen.

Diese Reihe führt zu einigen Folgerungen.

I

Zum Beispiel werden bei gewöhnlicher Temperatur „Phenolate“ $[C_6H_5O]—M$ auf die „Ester der Alkohole“ $[R—CO] — [OC_2H_5]$ (oder allgemeiner $[R—CO] — [—OAlk.]$) nicht einwirken, denn das saure Phenol ist schon mit der Base, der basischere Alkohol schon mit der Säure verbunden. Die in diesem Falle einzig mögliche Umsetzung, nämlich diejenige, daſs die Säure des Esters das Alkali an sich reiſst, und gleichzeitig Phenyläther gebildet werden, findet nur mit den Estern der Mineralsäuren und auch da nur bei höherer Temperatur statt: Darstellung von Phenyläthern aus Phenolnatrium und Alkylhalogenen oder Alkylkaliumsulfat.

Dagegen werden schon bei gewöhnlicher Temperatur „Phenolate“ „die Ester des Thiophenols“ in „Thiophenolat“ und „Ester des Phenols“ umsetzen. Ferner werden Mer-

kaptide aufser den Estern des Phenols auch die des Thiophenols zerlegen, und Alkoholate die Ester des Merkaptans, Phenols und Thiophenols.

Dafs diese letztere Folgerung kein Fehlschlufs ist, hat Vf. noch an dem *Verhalten des Natriumäthylats zum Diphenylcarbonat* geprüft, wobei er in der That Diäthylcarbonat und Phenolnatrium nach der Gleichung:

$$CO(OC_6H_5)_2 + 2NaOC_2H_5 = CO(OC_2H_5)_2 + 2NaOC_6H_5$$

erhielt.

Die oben gegebene Reihe erweitert der Vf. zu folgender:

Alkoholbasen, Aniline, Acetamid, Acetanilid, Alkohole, Merkaptane, Phenole, Thiophenole, Carbonsäuren, Sulfosäuren, in welcher die basischen Eigenschaften von links nach rechts ab-, die sauren in derselben Richtung zunehmen.

In einem Anhange behandelt der Vf. die Bildung von *o-Benzophenonoxyd* aus Phenylsalicylat durch Destillation des letzteren unter gewöhnlichem Druck. (Journ. pr. Chem. **31**. 462—480. Ende Juli).

E. Lippmann und **F. Fleissner**, *Über Cyanhydrine von Nitrosoverbindungen*. Durch Einwirkung von Cyankalium auf eine alkoholische Lösung von *Nitrosodimethylanilin* in einem Kolben mit aufsteigendem Extraktionsapparat, in welchem sich das gepulverte Cyankalium befindet, entsteht unter Entweichen von Ammoniak und Dimethylamin ein Niederschlag, der sich nach dem Reinigen und Umkrystallisieren aus Alkohol in kleinen himbeerroten Krystallen abscheidet und nach seiner Zusammensetzung, sowie seinem chemischen Verhalten als Cyanhydrin des Nitrosodimethanilins, $C_{17}H_{21}N_5O_2$, anzusehen ist:

$$[C_6H_4(CH_3)_2(NO)N]_2NCH.$$

Es haben sich also zwei Moleküle der Nitrosoverbindung mit einem Molekül CNH verbunden. Die Bildung von Dimethylamin erklärt sich daraus, dafs ein Teil des Cyankaliums sich mit dem Wasser in Cyanwasserstoff und Kalihydrat dissociiert. Das gebildete Kalihydrat reagiert dann bekanntlich nach BAEYER auf das Nitrosodimethylanilin nach der Gleichung:

$$C_6H_4(NO)N(CH_3)_2 + H_2O = N(CH_3)_2H + \underset{\text{Nitrosophenol.}}{C_6H_4(NO)HO}$$

Das aufserdem hierbei entstandene Nitrosophenol giebt leicht Veranlassung zur Bildung harziger Nebenprodukte.

Das so gewonnene Cyanhydrin schmilzt bei 221—222°, ist leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Äther, fast ganz unlöslich in Ligroin und in Salzsäure mit rotbrauner Farbe löslich; es wird durch konzentrierte Kalilauge nicht angegriffen und erst durch schmelzendes Kalihydrat zersetzt. Durch nascierenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) wird es zu *Dimethylphenylendiamin* und Ammoniumformiat reduziert:

$$C_{17}H_{21}N_5O_2 + 8H = 2C_6H_4.(CH_3)_2H_2N_2 + NH_4CHO_2.$$

Mit mehreren Körpern der aromatischen Reihe geht es Verbindungen ein, die sich durch Metallglanz und starken Flächenschimmer auszeichnen. Die Verfasser haben Verbindungen dieser Art mit Benzol, Nitrobenzol, Toluol, Anilin, Chinolin und Phenol dargestellt.

Auf analoge Weise entsteht durch Kochen einer alkoholischen Lösung von *Nitrosodiäthylanilin* mit Cyankalium das Cyanhydrin des Nitrosodiäthylanilins,

$$[C_6H_4.(C_2H_5)_2(NO)N]_2NCH_2,$$

welches kleine rotgelbe, bei 169—171° schmelzende Krystalle bildet und bei der Reduktion mit Zinnchlorür in ameisensaures Ammon und *Diäthylphenylendiamin* zerfällt. (Monh. f. Chem. **6**. 537—545. [2.] Juli, Wien III. Universitätslaboratorium.)

P. van Romburgh, *Über eine Methode, um kleine Quantitäten primärer und sekundärer Amine leicht zu unterscheiden*. Bei seinen Versuchen über die Produkte, welche durch die Einwirkung von Kali auf die nitrierten Alkylaniline und -Toluidine entstehen, hat der Verfasser häufig mit Erfolg eine Reaktion angewendet, mittels deren es leicht ist, kleine Mengen von Aminen zu charakterisieren. Da diese Reaktion vielleicht auch anderweite Dienste leisten kann, so teilt sie der Verfasser mit und beschreibt zugleich die Produkte, welche er von einigen Aminen erhalten.

Das α-Dinitrobrombenzol, nach der Methode von KEKULÉ dargestellt, giebt in alkoholischer Lösung mit Aminen gelbe krystallisierte Produkte von der Formel $C_6H_3(NO_2)_2.NX_2$, während Ammoniak unter den gleichen Umständen nicht wirkt. Man löst eine kleine Menge des Dinitrobrombenzols in warmem Alkohol und setzt einen geringen Überschufs einer alkoholischen Lösung des Amins hinzu. Hat man eine konzentrierte wässerige Lö-

sung des Amins, so genügt es, dieselbe mit Alkohol zu verdünnen, im entgegengesetzten Falle ist es besser, das Amin zu sättigen und die Flüssigkeit zur Trockne zu verdampfen. Zersetzt man dann das erhaltene Salz mit Kali, so läfst sich das Amin durch Alkohol leicht gewinnen. In den meisten Fällen, besonders bei den primären Aminen, bildet sich nach dem Abkühlen, wenn die Lösung nicht allzu verdünnt war, ein krystallinischer Niederschlag, dessen Natur man durch Bestimmung des Schmelzpunktes erkennen kann. In dem Falle, wenn die Reaktion mit α-Dinitrobrombenzol Zweifel über die Natur des angewendeten Amins läfst, kann man Pikrylchlorid anwenden, welches in alkoholischer Lösung mit den Aminen gemischt, charakteristische Produkte giebt, welche wenig löslich sind und die Formel $C_6H_2(NO_2)_2N.X$, haben. Da das Pikrylchlorid in kaltem Alkohol leichter löslich ist, als das α-Dinitrobrombenzol, so kann man eine kalte Lösung anwenden, und besonders mit dem Dimethyl- und Diäthylamin erhält man in diesem Falle reichliche Niederschläge.

In Ermangelung von Pikrylchlorid kann man die Dinitroprodukte mit rauchender Salpetersäure sättigen, wodurch krystallisierte, trinitrierte Nitramine von der Formel, $C_6H_2(NO_2)_3.NX.NO_2$, entstehen.

Die Trinitroprodukte geben, wenn man sie mit rauchender Salpetersäure kocht, dieselben Nitramine.

Wendet man Pikrylchlorid an, so mufs man Sorge tragen, nur einen kleinen Überschufs des Amins zuzusetzen; im anderen Falle färbt sich die Lösung der primären Amine rot, und es ist weniger leicht, ein reines Produkt zu erhalten.

Die Körper, welche mit dem Methyl- und Äthylamin erhalten wurden, sind bereits früher beschrieben (**83**. 409. 689). Aufserdem hat der Verfasser noch folgende dargestellt.

Dinitrophenylpropylamin, $C_6H_2(NO_2)_2N.H.C_3H_7$. Eine heifse alkoholische Lösung von α-Dinitrobrombenzol giebt mit Propylamin ein gelbes Produkt in feinen Nadeln. Das benutzte Propylamin stammte zum Teil aus der Fabrik von KAHLBAUM, zum anderen Teile hat es der Verfasser selbst aus Nitropropylanilin und Kali hergestellt. Der Schmelzpunkt des Produkts ist 95°.

Trinitrophenylpropylamin, $C_6H_2(NO_2)_3N.H.C_3H_7$. Dieses erhält man, indem man zu einer heifsen alkoholischen Lösung von Pikrylchlorid einen kleinen Überschufs von Propylamin zusetzt. Es bildet feine dunkelgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 59°.

Trinitrophenylpropylnitramin, $C_6H_2(NO_2)_3N.NO_2.C_3H_7$. Dasselbe bildet sich, indem man die beiden soeben beschriebenen Substanzen mit rauchender Salpetersäure behandelt. Wendet man Dinitrophenylpropylamin an, so mufs man die Lösung kochen, wobei sie sich zuerst rotbraun und zuletzt gelb färbt. Gieſst man sie in Wasser, so erhält man einen blafsgelben Niederschlag, welchen man aus Alkohol umkrystallisiert. Das Trinitrophenylpropylamin setzt sich schon in der Kälte durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure in Nitramin um. Letzteres bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, kleine, flache, blafsgelbe Tafeln von Schmelzpunkt 97°.

Trinitrophenylallylamin, $C_6H_2(NO_2)_2N.H.C_3H_5$. Allylamin liefert mit α-Dinitrobrombenzol schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 75—76°.

Trinitrophenylallylamin, $C_6H_2(NO_2)_3N.H.C_3H_5$. Dasselbe wurde aus Allylamin und Pikrylchlorid dargestellt; man darf das Amin nicht im Überschufs anwenden; Schmelzpunkt des Produktes 80°.

Kocht man diese Allylderivate mit rauchender Salpetersäure, so erhält man ein öliges Produkt, welches der Verfasser nicht analysiert hat.

Dinitrophenylisobutylamin, $C_6H_3(NO_2)_2N.H.C_4H_9$. Das von KAHLBAUM bezogene Isobutylamin siedet bei 67°. Durch Zusatz desselben zu einer alkoholischen Lösung von α-Dinitrobrombenzol erhielt man gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 80°.

Trinitrophenylisobutylamin, $C_6H_2(NO_2)_3N.H.(C_4H_9)$. Dargestellt aus Pikrylchlorid und Isobutylamin; gelbe, bei 95° schmelzende Nadeln.

Trinitrophenylisobutylnitramin, $C_6H_2(NO_2)_3N.NO_2.C_4H_9$. Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf den zuletzt genannten Körper bei gewöhnlicher Temperatur, oder besser, indem man Dinitrophenylisobutylamin mit rauchender Salpetersäure kocht. Die Lösung, welche erst farblos ist, wird braun und zuletzt gelb. Gieſst man sie in Wasser, so erhält man ein hellgelbes Produkt, welches aus Alkohol in dünnen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 110° krystallisiert.

Um die Vergleichung zu erleichtern, stellt der Verfasser diese Verbindungen in folgender Tabelle zusammen:

Reaktion der Amine.

Schmelzpunkt der entstandenen Produkte.

Angewendete Amine	A. Mit α-Dinitrobrombenzol	B. Mit Pikrylchlorid	C. Mit Trinitronitramin. Durch Einwirkung von HNO_3.
Methylamin	178°	111—112°	127°
Dimethylamin	87°	138°	
Äthylamin	113°	84°	96°
Diäthylamin	80°	164°	
Propylamin	94—95°	59°	97°
Allylamin	75—76°	80°	?
Isobutylamin	80°	95°	110°

In einer späteren Arbeit wird der Verfasser die mit aromatischen Aminen erhaltenen Produkte beschreiben. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **4**. 189—194. Okt [Juli] Leiden.)

P. Cazeneuve und **J. Morel**, *Krystallographische Untersuchungen der Mono- und Disubstitutionsprodukte des Kamphers.* (Bull. Paris, **44**. 161—66. 5. September; Paris. Soc. Chim.; C. Bl. 1885. 775).

Zd. H. Skraup, *Über das Benzoylekgonin und dessen Überführung in Cocaïn.* Der Vf. hat eine Probe von dem neuen Alkaloid, welches in der chemischen Fabrik von E. Merk aus Cocablättern dargestellt worden ist, untersucht und veröffentlicht seine bisher erhaltenen Resultate, nachdem W. Merk eine vorläufige Mitteilung über denselben Gegenstand (Ber. Chem. Ges. **18**. 1594) gegeben hat. Er hat in Übereinstimmung mit Letztgenanntem gefunden, dafs das Alkaloid ein Benzoylekgonin ist; sein Verhalten wird genauer beschrieben. Die durch die Analyse gefundene Formel ist $C_{16}H_{19}NO_4 + 4H_2O$. Hiernach unterscheidet sich die Base von dem Cocaïn $C_{17}H_{21}NO_4$ durch das Fehlen einer Methylgruppe, und konnte deshalb, nachdem das Cocaïn als Methylbenzoylekgonin betrachtet werden kann, ein Benzoylekgonin sein, was durch weitere Versuche Bestätigung fand. Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° wird Benzoesäure abgespalten, und aus der davon befreiten Flüssigkeit wurden durch Eindampfen Krystalle von Ekgoninchlorhydrat erhalten.

Nach allem diesen war anzunehmen, dafs das Cocaïn aus der neuen Base durch Methylierung zu erhalten sein würde, was dem Vf. auch, allerdings mit verhältnismäfsig kleiner Ausbeute gelungen ist.

Es wurden 3 g wasserfreies Benzoylekgonin in der eben notwendigen Menge über Ätzkalk destillierten Methylalkohol gelöst, mit den für je 1 Mol. berechneten Mengen Natriummethylat und Jodmethyl vermischt und im geschlossenen Rohr drei Stunden auf 100° erhitzt. Das Rohr öffnet sich fast ohne Druck. Nach Verdampfen der Hauptmenge des Alkohols schieden sich braune Öltropfen ab, die mit Äther gesammelt, nach Verdunsten desselben als, auch nach Wochen nicht krystallisierende, eigentümlich riechende Masse hinterblieben. Die nochmals mit Äther ausgeschüttelte Reaktionsflüssigkeit trübte sich nach Zusatz von Sodalösung und gab wiederholt mit Äther geschüttelt eine gut krystallisierende Base ab, hierauf mit Salzsäure ausgesäuert und wieder mit Äther geschüttelt, eine kleine Menge einer Säure, die nach allen Eigenschaften zweifellos Benzoesäure ist, und schied dann bei ruhigem Stehen nicht unbedeutende Mengen eines in rotbraunen Nadeln krystallisierenden Perjodides aus.

Die Menge der erwähnten krystallisierten Base betrug 0,2 g. Nach erfolgter Reinigung aus verdünntem Alkohol krystallisierte sie in Prismen, die in Wasser äufserst schwer, leicht in Alkohol und Äther, schwer in Kalilauge, leicht in verdünnten Säuren löslich sind, bei 96—97° schmelzen. Die verdünnte alkoholische Lösung wird sowohl durch Platinchlorid, als Goldchlorid gefällt, und alle die erhaltenen Krystallisationen und Fällungen stimmten im Ansehen vollständig mit Proben überein, die mit käuflichem Cocain gleichzeitig vorgenommen wurden.

Die völlige Übereinstimmung mit dem Cocaïn läfst nicht daran zweifeln, dafs solches bei der Methylierung des Benzoylekgonins wirklich entsteht. Die geringe Ausbeute einerseits, anderseits das beobachtete Auftreten von Benzoesäure zeigen aber, dafs nur ein geringer Theil des Ausgangsmateriales in die Synthese eingeht, ein zweiter in Ekgonin und Benzoesäure gespalten wird, und die Hauptmenge unverändert bleibt.

Es ist wahrscheinlich, dafs durch entsprechende Abänderung der Verhältnisse ergiebigere Ausbeuten zu erreichen sind, die dann bei dem grofsen Interesse, das die ärztliche

Welt dem Cocaïn schenkt, nicht ohne Bedeutung wären, doch mufs der Vf. dahin zielende Versuche anderen überlassen.

Das Ekgonin und das Benzoylekgonin verändern Lackmuspapier nicht. Dafs letzteres keine Carbonsäure ist, geht aus seinem Verhalten gegen Ätzkali und gegen Ammoniak hervor. Auch das Ekgonin dürfte blofs Phenolcharakter haben, wie daraus hervorgeht, dafs eine Lösung desselben in Kalkwasser mit Kohlensäure gesättigt, am Wasserbade erwärmt, von ausgeschiedenem Calciumcarbonat befreit und eingedampft, nicht die Spur Calcium enthält, wie beim Einäschern und nach Zusatz von Ammoniumoxalat zu sehen ist.

Nun haben inzwischen H. G. Calmels und E. Gossin eine Untersuchung über Cocain veröffentlicht (S. 488), in welcher sie das Ekgonin als Oxycarbonsäure auffassen, und in der sie beschreiben, dafs es unter Kohlensäureverlust in eine Base $C_9H_{15}NO$ übergeht, die weiter in Äthylamin und in ein stickstofffreies Öl zerfällt. Diese Angaben werden ohne Analysendaten oder sonstige Details gemacht und stehen mit der vorerwähnten Auffassung über das Ekgonin im Widerspruche. Andererseits hat Vf. die Beobachtung gemacht, dafs Ekgoninchlorhydrat mit Zinkstaub destillirt ein nicht basisches ätherlösliches Öl und in kleiner Menge eine Base liefert, deren Platinsalz schwer löslich ist, die aber bestimmt nicht Äthylamin ist. Diese Reaktion soll weiter untersucht werden und dürfte wohl obigen Widerspruch aufklären. (Monh. f. Ch. **6**. 556—62. [2.] Juli. Wien, Handelsakademie.)

Tschirch, *Über eine Methode, den grünen Farbstoff der Blätter aus Rohlaugen zu entfernen.* Es ist bekanntlich ausserordentlich schwer, aus alkoholischen Extrakten grüner Pflanzenteile den gesuchten Pflanzenstoff von dem anhängenden grünen Farbstoffe zu trennen, da derselbe sowohl in Alkohol wie in Äther, Petroläther, Benzin, Schwefelkohlenstoff, ätherischen Ölen etc., löslich ist. Es mufste diese Abtrennung sich jedoch sehr leicht bewerkstelligen lassen, wenn es gelang, den Farbstoff in eine Verbindung überzuführen, die wenigstens in einem Teile der obigen Lösungsmittel nicht löslich ist. Eine solche Verbindung hat Vf. dargestellt und beschrieben (Untersuchungen über das Chlorophyll 1884, p. 90; Berichte d. deutsch. botan. Ges. 1885. Generalversammlungsheft). Es ist dies die Bariumverbindung der *Kyanophyllinsäure*. Man erhält dieselbe stets, wenn man grüne alkoholische Auszüge mit Barythydratlösung bei Wasserbadtemperatur ausfällt. Die ausfallende tiefgrün gefärbte Barytverbindung ist unlöslich in Alkohol. Man kann sie daher durch Kochen mit Alkohol von allen etwa durch Baryt mitgefällten, in Alkohol löslichen Substanzen befreien, sie ist aber auch unlöslich in Wasser und wird, wenn man den Niederschlag samt einem Überschusse von Baryt zur Trockne dampft oder den abfiltrierten Niederschlag bei 100° trocknet auch unlöslich in Äther und Benzin. Die vorsichtig bei niederer Temperatur getrocknete Verbindung bildet schwarze Lamellen, die sich mit smaragdgrüner Farbe in Äther lösen. Der Körper eignet sich vermöge der oben angeführten Eigenschaften zur quantitativen Bestimmung des grünen Farbstoffes in den Blättern.

Behandelt man den durch Barythydratlösung in den grünen Pflanzenauszügen entstehenden Niederschlag (wie oben) mit Alkohol, so erhält man stets durch Xanthophyll gelb gefärbte Auszüge. Der letztere Farbstoff, der bekanntlich das Chlorophyll in den Blättern begleitet, ist durch Verseifung von den anderen Körpern zu trennen. Aus der Seifenlauge tritt das Xanthophyll in Äther oder Petroläther über.

Die Fällung mit Baryt ist geeigneter als die Verseifung mit Natronlauge, da die Natriumverbindung des Chlorophylls (Alkalichlorophyll, chlorophyllinsaures Natrium) sowohl in Alkohol als in Wasser löslich ist, eignet sich aber für alle die Fälle, wo das Chlorophyll von Substanzen zu trennen ist, die durch Natronlauge nicht verändert werden und leicht in Äther löslich sind, Fälle, in denen die Barytfällung übrigens mit der oben angegebenen Modifikation ebenfalls anwendbar ist. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Strafsburg. 1885. 89. Berlin.)

J. Reinke, *Zur Frage der Krystallisierbarkeit des Xanthophylls.* Der Verfasser ist zu dem Resultat gekommen, dafs das sogenannte krystallisierte Xanthophyll als ein Gemenge von Cholesterinkrystallen mit aufgelagertem amorphen Xanthophyll aufzufassen ist. (Tagebl. d. Naturf. Vers. zu Strafsburg 1885. 102).

Berthelot und **André**, *Untersuchungen über die Vegetation. Einleitung von Berthelot.* 1. Abhandlung. Analytische Methode. — 2. Abhandlung. Die verschiedenen Teile der Pflanze. — 3. Abhandlung. Über die näheren Bestandteile der ganzen Pflanze. — 4. Abhandlung. Verteilung der näheren Bestandteile und Mineralsubstanzen. (Ann. Chim. Phys. [6] **5**. 385—568; C.-Bl. 1884. 759. 760. 777. 815. 820).

C. Fr. W. Krukenberg, *Die farbigen Derivate der Nebennierenchromogene.* Virchow's Arch. f. pathol. Anatom. u. Physiol. **101**. 542—571. 3. Juni. Jena.)

Emil Schütz, *Über den Einfluſs des Alkokols und der Salicylsäure auf die Magenverdauung.* (Prag. med. Wochenschr. **10**. 193—194. HUPPERT's Laboratorium. Prag).

Johann Horbaczewski, *Über das Verhalten des Elastins bei der Pepsinverdauung.* Vf. fand die Angabe von ETZINGER bestätigt, daſs das Elastin durch wirksamen Magensaft langsam verdaut wird. Das Elastin wurde gewonnen, indem das Nackenband eines Rindes zuerst mit kochendem Wasser, dann nach einander mit 1prozentiger Kalilauge; 10 proz. Essigsäure, 5 proz. Salzsäure, 95 proz. Alkohol und schlieſslich mit Äther extrahiert wurde. Es bildet ein schwach gelbes Pulver, welches schwefelfrei ist. In der Verdauungsflüssigkeit lassen sich nach ihrer Reinigung durch Dialyse mindestens zwei verschiedene Substanzen nachweisen. Die eine, *Hemiëlastin* genannt, wird u. a. durch Essigsäure und Ferrocyankalium aus ihrer wässerigen Lösung gefällt, während die andere, als *Elastinpepton* bezeichnet, nicht gefällt wird. Das Hemiëlastin verliert durch längeres Trocknen bei 110—120° C. vollkommen seine Löslichkeit und zeigt dann, abgesehen von der mikroskopischen Struktur, alle Eigenschaften des genuinen Elastins. Auch die Elementaranalyse ergiebt keinen Unterschied zwischen Elastin und Hemiëlastin. Dagegen ist das Pepton etwas reicher an Wasserstoff und Sauerstoff als die Muttersubstanz. Die gefundenen Mittelwerte sind:

für Elastin:	54,32 p. c. C,	6,99 p. c. H,	16,75 p. c. N
„ Elastinpepton:	53,57 „ „	8,075 „ „	16,20 „ „

Vf. hält übrigens selbst die Differenz für nicht ganz sicher gestellt. (Wien. med. Jahrbücher. 1885. 153—167; Fortschr. d. Med. **3**. 595.)

7. Analytische Chemie.

F. L. Teed, *Bestimmung von Jodiden bei Gegenwart von Bromiden und Chloriden.* Die Thatsache, daſs ein lösliches Jodid das Silber aus einer Lösung von Silberchlorid in einem alkalischen Chlorid fällt, ist wohl bekannt, doch wie es scheint, noch nicht für die quantitative Bestimmung der Jodide verwertet. Der Vf. nahm eine abgemessene Menge einer Silbernitratnormallösung und setzte Kaliumchlorid so lange zu, bis der anfangs gebildete Niederschlag wieder gelöst war. Dann lieſs er aus einer Bürette die Lösung des betreffenden Jodides (zuvor mit Chlorkalium gesättigt, um die Fällung des Chlorsilbers durch Verdünnung zu vermeiden) einfliefsen, bis kein weiterer Niederschlag erfolgte. Das Silberjodid schied sich gut ab, besonders beim Erwärmen und Umrühren. Die Resultate sind gut. Nimmt man Kaliumbromid statt Kaliumchlorid, und zwar sowohl für die Lösung des Silbernitrates als auch des Jodides, so ist das Ende der Reaktion nicht genau zu beobachten, und die Resultate sind unbefriedigend. Ein geringer Gehalt von Bromid bei Gegenwart von Jodid scheint indessen nicht nachteilig zu sein. (Chem. N. **52**. 104. 28. August.)

O. Reitmair, *Zur Bestimmung des Stickstoffes in salpeterhaltigem Dünger.* Die salpeterhaltigen Düngemischungen, welche in neuerer Zeit häufig Gegenstand der Untersuchung in den landwirtschaftlichen Versuchsstationen sind, kommen meist unter dem Namen Salpetersuperphosphat oder Stickstoffsuperphosphat in den Handel. Bisher fehlt es an einer handlichen Methode, den Stickstoff dieser Dünger zu bestimmen, falls sie, wie fast immer, auch Stickstoff in organischer Verbindung enthalten.

Alle diesbezüglichen Vorschläge und Veröffentlichungen gipfeln in dem Satze, für solche Dünger bleibe kein anderer Weg, als den Stickstoff volumetrisch nach DUMAS zu ermitteln. Dies letztere Verfahren ist bekanntlich so umständlich, daſs es für die chemische Praxis kaum möglich ist, nach DUMAS zu arbeiten, und bezweckten nachstehend mitgeteilte Versuche unter Umgehung der Methode DUMAS' ein einfacheres Verfahren zur Untersuchung solcher Düngstoffe aufzufinden.

DREYFUS (**83**. 722) hat behauptet, man könne aus solchen Düngern die Salpetersäure durch Schwefelsäure vertreiben und den Reststickstoff auf bekannte Weise bestimmen, während andererseits behauptet wurde, daſs bei Gegenwart von Schwefelsäure und organischen Substanzen eine teilweise Reduktion der Salpetersäure bis zu Ammoniak stattfindet. Vf. fand sich veranlaſst, eine sehr groſse Reihe von Versuchen anzustellen, um zur Aufklärung dieser Frage beizutragen und teilt über die Resultate dieser Versuche folgendes mit:

1. Beim Erhitzen mit Natronkalk (WILL-VARRENTRAP) sowie mit überschüssigen Mengen konzentrierter Schwefelsäure (KJELDAHL) setzt sich NH_4 und N_2O_5 in der Weise um, daſs freier Stickstoff entsteht, wenn organische Substanzen nicht oder nur in geringer

Menge vorhanden sind. Meist nimmt der Stickstoff der Salpetersäure ein Äquivalent Ammoniakstickstoff mit, was der Gleichung

$$2NH_3 + N_2O_5 = 3H_2O + 4N + 2O$$

entsprechen würde.

2. Sind organische Substanzen zugegen, so wird je nach ihrer Menge und Beschaffenheit eine verschiedene Menge Salpetersäure zu Ammoniak reduziert. Diese Reduktion kann bei Anwendung von Schwefelsäure ganz vermieden werden, und zwar:

a. Je verdünnter die Schwefelsäure (also je geringer ihr Lösungsvermögen für Nitrose), je geringer ihr Überschuſs und je langsamer das Erhitzen steigt, desto vollständiger ist das Austreiben der Salpetersäure ohne Reduktion.

b. Je schneller die gebildeten Gase dem Bereiche der sich fortwährend konzentrierenden Schwefelsäure entzogen sind (also bei groſser Oberfläche und gutem Luftzuge), desto weniger ist eine Absorption der Nitrose und Reduktion derselben zu befürchten.

Aus diesen letzten Beobachtungen ergab sich die Ausführung folgender Methode: 1,0000 g der feingepulverten Probe wird in einem flachen Stanniolschälchen mit 3 ccm 50 prozentiger Schwefelsäure übergossen, mit einem ganz kurzen Glasstäbchen umgerührt, und im Trockenschrank 3—4 Stunden bei 60—80° C. stehen gelassen; sodann erhöht man die Temperatur eine Stunde lang auf 120—130° und hat nun im Schälchen eine feuchte Masse, aus welcher die Salpetersäure vollständig entfernt ist. — Arbeitet man nach KJELDAHL, so bringt man nun das Schälchen in das Aufschlieſskölbchen, übergieſst mit Schwefelsäure und erhitzt über dem Bunsenbrenner unter sanftem Hin- und Herschwenken, bis eine starke Selbsterhitzung stattfindet, wobei das Zinn oxydiert und die Schwefelsäure zu SO_2, S und H_2S reduziert wird. Man giebt dabei dem Kölbchen eine kreisende Bewegung, um Verspritzen zu verhindern, und setzt es zur vollständigen Aufschlieſsung aufs Drahtnetz. Die nachfolgende Destillation erfolgt in der in Repert. No. 14 beschriebenen Weise ganz ruhig und ohne irgend welche Unbequemlichkeiten zu veranlassen. Arbeitet man nach WILL-VARRENTRAP, so schüttet man in das Stanniolschälchen nach Austreibung der Salpetersäure ein pulveriges Gemisch von Gips und Marmor, rührt mit einem Glasstäbchen gut durcheinander und hat nach kurzer Zeit eine harte Masse, die leicht herauszulösen oder herauszukratzen ist und gepulvert zur Verbrennung dient. Man braucht nur das Stanniolschälchen noch mit Natronkalk zu bestreuen, zusammenzubiegen und in das eiserne Verbrennungsschiffchen, resp. in das Glasrohr zu schieben; ebenso bringt man das Glasstäbchen dazu, wenn man nicht vorzieht, es mit einem Schnitzelchen Filtrierpapier abzuwischen und dieses mit zu verbrennen.

Man findet auf diese Weise den Gehalt der Untersuchungsprobe an organischen und Ammoniakstickstoff.

Die Untersuchungsprobe muſs feingepulvert sein, weil bei Gegenwart gröſserer Salpeterkryställchen ein Reaktionzentrum sich bilden kann, Selbsterhitzung stattfindet, Masse verspritzt oder sogar das Stanniolschälchen angefressen wird. Aus demselben Grunde ist es gut, die Probesubstanz nach dem Übergieſsen mit Schwefelsäure durch sorgfältiges Umrühren mittels eines kleinen Glasstäbchens mit der Schwefelsäure gut zu mischen. Die Konzentration der anzuwendenden Schwefelsäure soll 50 p. c. H_2SO_4 betragen, bei verdünnter Säure ist die Einwirkung zu langsam und bei konzentrierterer, wenn leicht reduzierbare organische Substanzen vorhanden, zu heftig. 0,7 ccm dieser Säure reichen hin, um 1 g Kalisalpeter zu zersetzen; man hat also bei Anwendung von 3 ccm genügenden Überschuſs, und die Flüssigkeitsschicht ist nur 1 mm hoch, was ein rasches Entweichen der nitrösen Dämpfe zur Folge hat. (Rep. anal. Chem. **5**. 261—264.)

Jeserich, *Über die Einwirkung der Fette und Fettsäuren auf die Mitscherlich'sche Phosphorreaktion.* Vf. teilt eingehende Versuche über die MITSCHERLICH'sche Probe mit. Während Leuchten durch Zusatz von 0,2 mg Phosphor (Sirupmixtur) auf über ½ Stunde eintrat und gleichmäſsig stark blieb, äuſserten Fett und Fettsäuren von Schweineschmalz deutliche Einwirkung; sie schwächten das Leuchten ab, dann folgte Intermittieren, bald darauf vollständiges Ausbleiben auf lange Zeit. Die Mengen der Säuren, resp. Fette waren von Belang für die Stärke der Einwirkung. Es wurden geprüft die Fettsäuren von Schmalz, Palmöl, Cocusöl, Butter. Weitere Versuche sind bereits im Gange. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Straſsburg. 1885. 187. Berlin.)

Seubert, *Über die Mitscherlich'sche Phosphorreaktion.* Veranlaſst durch die vorstehende Mitteilung von JESERICH betont der Vf. auch seinerseits die Empfindlichkeit der MITSCHERLICH'schen Phosphorreaktion; Vf. erinnert dabei an frühere, durch LOTHAR MEYER veranlaſste Versuche, welche ergeben haben, daſs auch durch sehr lange fortgesetzte Destillation nur etwa die Hälfte des Phosphors in die Vorlage gelangt und somit quantitativ bestimmt ist. Er bezeichnet als wünschenswert, daſs durch weitere Versuche festgestellt werde, ob nicht auch bei Anwesenheit von Fettsäuren der Phosphor durch

Destillation im Kohlensäurestrome und Auffangen in Silberlösung in Phosphorsilber übergeführt und dann nach BLONBLOT nachgewiesen werden kann. Dafs die Ergebnisse der allgemeinen Alkaloïdreaktionen oft trügerisch sind, bestätigt Vf. aus eigener Erfahrung; namentlich gilt dies für Bieruntersuchungen, indem notorisch reine Bierwürzen bei der Behandlung nach STAS Rückstände liefern können, welche die allgemeinen Reaktionen der Alkaloïde zeigen. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Strafsburg. 1885. 188. Tübingen.)

F. H. Frazee, *Bestimmung von Phosphor in Pillen.* Dieselbe beruht auf Umwandlung des noch nicht oxydierten Phosphors in Phosphorwasserstoff, welcher in eine titrierte Silberlösung eingeleitet wird. Dabei vollzieht sich eine Umsetzung, welche die folgende Gleichung wiedergiebt: $8HgNO_3 + PH_3 + 4H_2O = 8Ag + 8HNO_3 + H_3PO_4$. Die zu untersuchenden Pillen werden mit Zink und Schwefelsäure zusammengebracht und das dabei sich entwickelnde Gas durch zwei miteinander verbundene Gefäfse geleitet, von denen das erste 40 ccm, das zweite 10 ccm $^1/_{10}$-Normalsilbernitratlösung enthält. Das unzersetzt gebliebene Silbernitrat wird titriert. (Drugg. Circular. **3.** 1885. 44.)

H. Joulie, *Bestimmung der Phosphorsäure in den Produkten des Handels.* (Chem. N. **52.** 85—86. 21. August.)

Kleine Mitteilungen.

Wassergas. Dem Wassergas wird es vorbehalten sein, sich sehr bald eine Stellung im Heizungs- wie auch im Beleuchtungswesen zu verschaffen. Über die ersten Versuche ist die Europäische Wassergas-Aktien-Gesellschaft hinweg, denn das Etablissement von SCHULTZ, KNAUDT & Co. in Essen wird bereits mit diesem Gas geheizt und beleuchtet.

Auch sind viele andere Fabriken mit der Gesellschaft in Verbindung getreten, u. a. wird auch im Herbst die bekannte Firma JUL. PINTSCH in ihrer Fabrik zu Fürstenwalde mit Wassergas heizen und beleuchten. Auch die Frage der billigeren Darstellung im laufenden Betriebe ist gelöst, und sind die bis jetzt vollkommensten Einrichtungen in der oben erwähnten Fabrik von SCHULTZ, KNAUDT & Co. getroffen, welche nach der „Zeitung des Vereins deutscher Eisenbahn-Verwaltungen" in folgendem bestehen:

Es wird abwechselnd durch eine glühende Kohlenmasse überhitzter Wasserdampf und Luft geblasen, und bei der ersteren Prozedur werden die entstehenden Gase in den Gassammler, die bei der letzteren entstehenden in die Atmosphäre geführt. Durch das Einführen des überhitzten Wasserdampfes sinkt allmählich die Temperatur der Kohlen derartig, dafs die Zersetzung des Dampfes nicht mehr stattfindet, und es mufs daher durch Durchblasen atmosphärischer Luft die Kohle wieder in Brand gesetzt werden.

In Essen besteht der Kohlenraum „Generator" aus einem zilindrischen Raum aus feuerfesten Steinen, der mit Kesselblech bekleidet ist. Derselbe ruht an der Stelle des Luftzutrittes auf einem mit Wasser gekühlten Ring, unter welchem ringsum durch einen Ventilator die Luft eingepreſst werden kann. Die Zuführung der Kohle geschieht vom oberen Ende. Neben diesem Generator stehen zwei weitere mit Kesselblech bekleidete, aus feuerfesten Steinen hergestellte Zilinder, „Regeneratoren", durch welche die beim Lufteinblasen entstehenden, vollständig verbrannten Feuergase vom oberen Ende des Generators in dem ersten Generator von oben nach unten, in dem zweiten von unten nach oben und von da in den Schornstein entweichen. Nach Abstellung der Luft geht der zugeführte Dampf in umgekehrter Richtung durch diese Vorwärmer und nutzt die Wärme derselben aus.

Als Füllmaterial für den Generator werden in Essen fast ausschliefslich die Abfallkohlen von den Puddel- und sonstigen Öfen verwendet.

Diese werden gewaschen und das etwa 50 % Kohle enthaltende Material dann benutzt. Wenn dies nicht ausreicht, wird Koksgrus verwendet.

Der Betrieb findet in folgender Weise statt: Nachdem er durchstreifende Dampf die Kohle bis zur dunklen Rotglut abgekühlt hat, dreht der Aufseher ein Handrad und schliefst dadurch den Dampfzulafs und die Verbindung mit dem Gasometer und öffnet durch dieselbe Bewegung gleichzeitig das Zulafsventil für gepreſste Luft und den Ausweg vom Ofen sum Schornstein. Das Feuer beginnt sofort wieder lebhaft im Ofen, die ausströmenden Verbrennungsprodukte treffen am oberen Ende mit einem durch ein Rohr zugeführten Luftstrom zusammen, der ihre vollständige Verbrennung bewirkt, und gehen dann durch die Vorwärmer in den Schornstein. Nachdem die Kohlen wieder in lebhafte Glut versetzt sind, dreht der Wärter das Handrad zurück und bringt damit sämtliche Ventile wieder in die frühere Lage, so dafs der Dampf durch die Vorwärmer eintritt, die Luftzuführung und der Schornstein geschlossen wird. Da indes der Ofen und die beiden Vorwärmer noch mit den Verbrennungsgasen angefüllt sind, so läfst man vor Öffnung des

Gasometerventils erst durch den eintretenden Dampf diese Gase ausblasen und stellt dann erst die Verbindung mit dem Gasometer her.

Seit einem Jahre funktioniert dieser Betrieb ohne Schwierigkeit, die Dampfzuführung dauert abwechselnd fünf, die Luftzuführung zehn Minuten.

Wenn das so erzeugte Gas nur zum Heizen verwendet werden soll, kann es ohne weitere Reinigung benutzt werden. Beim Gebrauch für Gasmaschinen oder zur Beleuchtung mufs dasselbe gleich dem gewöhnlichen Leuchtgas mittels Eisenoxydhydrat gereinigt werden.

Das erzeugte Wassergas enthält ungefähr 90 p. c. brennbare Gase, und zwar 50 Volume freien Wasserstoff, 40 Kohlenoxyd und an unverbrennbaren 5 Volume Kohlensäure, 5 Stickstoff und etwas Schwefelwasserstoff.

Mit diesem Gas kann man sowohl mit kalter Luft, als mit erhitzter vermischt Temperaturen weit über alles bisher in der Praxis Erreichte hinaus erzeugen. Auch giebt dasselbe gereinigt in den Gasmaschinen einen vorzüglichen Nutzeffekt. Aber eines der wichtigsten erreichten Resultate dürfte die erfolgreiche Verwendung des Gases für Beleuchtungszwecke sein. Das Gas brennt mit nicht leuchtender blauer Flamme von intensiver Hitze, und hat man daher zunächst versucht, durch Beimischung von schweren Kohlenwasserstoffen dasselbe leuchtend zu machen, aber da diese Kohlenwasserstoffe sich bei kalter Witterung wieder kondensieren, so war das Resultat ein unvollkommenes. In Essen hat man indes durch Einführung eines festen zur Weifsglut erhitzten Körpers in die Flamme, ähnlich wie bei dem SIEMENS'schen Brenner, vorzügliche Resultate erreicht. Nach zahlreichen Versuchen wurden die besten Resultate mit dünnen Stiften aus Magnesia etwa $^3/_4$ mm stark erreicht. Man stellt dieselben her, indem man gebrannte Magnesia mit Gummi zu einem Teich knetet und diesen mittels Druck durch eine entsprechend kleine Öffnung preßt, die Fäden werden im Gasofen im Schmelztiegel sehr stark erhitzt und sintern dann zu einem harten porzellanartigen Material. Diese Stifte werden in doppelter Reihe in eine Metallklemme, wie die Zähne eines Kammes, eingesetzt, und diese Klemme wird über dem gewöhnlichen Gasbrenner über der Flamme befestigt. Nach einigen Sekunden strahlt der Kamm ein schönes, stetiges weifses Licht aus. Die ganzen Werke von SCHULTZ, KNAUDT & CO. sind in dieser Weise beleuchtet, und zwar unter Verwendung der bisherigen Brenner und die Beleuchtung ist eine bei weitem bessere. Die von einem gewöhnlichen Gasbrenner mit Kamm gelieferte Lichtmenge ist geradezu überraschend, und die Stetigkeit läfst nichts zu wünschen übrig. Die Magnesiastifte werden allmählich verzehrt, doch haben sie eine Brenndauer von 80 — 100 Stunden. Jeder derartige Magnesiakamm wird fix und fertig zum Einsetzen von der Gesellschaft mit 20 Pf. pro Stück geliefert. Die Anlage erzeugt zur Zeit 6000—7000 cbm Gas pro Stunde, wobei das oben beschriebene Rohmaterial pro Kilogramm ungefähr 1 cbm Gas erzeugt.

Die Kosten der Anlage bei vorstehender Leistungsfähigkeit, nämlich Generator, zwei Vorwärmer, Ventilator nebst Maschine und Kessel kostet 22 000 M. Hierzu gehört ein Gassammler von etwa 500 cbm Gehalt, und dieser kostet 20 000 M, so dafs die Gesamtkosten 42 000 M betragen.

Der Betrieb kostet sehr wenig, so dafs sich die Kosten auf 1 Pf. pro Kubikmeter Gas unter Annahme von 5 M pro Tonne Heizmaterial und 15 p. c. für Verzinsung und Amortisation stellen.

Der Prozefs hat gegen den DOWSON'schen den Nachteil der Diskontinuität und das Bedienen der Ventile erinnert an die NEWCOMEN'sche Dampfmaschine.

Da die Bedingung für die Zersetzung des Wasserdampfes durch glühende Kohle lediglich auf der dauernden Zuführung einer gewissen Wärmemenge beruht, so ist es wahrscheinlich, dafs man dahin gelangen wird, durch äufseres Heizen der mit Kohle gefüllten geschlossenen Retorten, durch die in kontinuierlichem Strom der gleichfalls möglichst hoch erhitzte Wasserdampf geführt wird, einen kontinuierlichen Wassergasstrom mit noch vermindertem Stickstoff und Kohlensäuregehalt zu erzeugen.

Bei der Verwendung des Gases für Heizzwecke ist besonders hervorzuheben, dafs dasselbe keinen Rufs erzeugt und geruchlos ist. Letzterer Umstand ist vielfach wegen der vermehrten Schwierigkeit der Wahrnehmung von Leckstellen der Leitung als ein Übelstand betrachtet, aber es ist ja leicht, mit minimalen Kosten dem Gas eine intensiv riechende Substanz beizumengen. (Gesundheits-Ingenieur; D. Ind.-Ztg. **26.** 314—315.)

Vorsichtsmafsregeln bei der Herstellung des Celluloides. Die Herstellung und Bearbeitung des Celluloides ist durch die sich dabei entwickelnden Salpetersäuredämpfe und die leichte Entzündlichkeit und Explosionsfähigkeit eine der gefährlichsten Industrien, und z. B. in Frankreich Kindern die Beschäftigung in derselben untersagt. Die Eigenschaft des Celluloides, bei einer Temperatur von 80—90° einen Zustand anzunehmen, welcher ein leichtes Formen gestattet, bedingt die Vielseitigkeit in den hergestellten Gegenständen, wie Knöpfe, Schmucksachen, Kämme, Brillen- und Geldtäschchenfassungen, Zähne, Billardbälle, typographische Bildstöcke und den „Linge americain" genannten Stoff; doch fordert andererseits der Umstand, dafs sich das Celluloid bei 130° freiwillig zersetzt und bei 180° explodiert und verpufft und bei Berührung

mit einem brennenden Körper schnell verbrennt, zu gröfster Vorsicht bei der Erzeugung der Gegenstände, wie wohl auch beim Gebrauche derselben auf. Im Nachstehenden sind nach dem „Bulletin de Rouen", 1884. S. 525, die in den Fabriken der Compagnie française du Celluloid zu Stains bestehenden Vorsichtsmafsregeln mitgeteilt.

Die zur Umwandlung der Cellulose oder Baumwolle in Schiefsbaumwolle verwendete Säure ist ein Gemisch aus 5 Tln Schwefelsäure und 2 Tln Salpetersäure und wird in dem zur Säuerung benutzten Raume in einer besonderen, durch einen 2 m breiten und 1 m tiefen, mit Wasser gefüllten Kanal getrennten Abteilung aufbewahrt, zu welcher die Arbeiter keinen Zutritt haben. Nur eine bestimmte Person und deren Gehülfe, welche beide durch eine von der Brust bis zu den Knöcheln reichende Kautschukhülle geschützt sind, können zu den Säureflaschen gelangen, stellen dieselben auf, das Ausgiefsen erleichtern Schaukeln und bedecken die Mündung durch eine mit Röhrchen versehene Kappe. Der Fufsboden des Säuerungsraumes ist zementiert und mit Ablaufrinnen versehen, welche beständig durch Wasser bespült werden, so dafs, wenn eine Säureflasche zum Brechen kommt, die ausströmende Säure schnell verdünnt und abgeleitet wird. Bei dem auf Rollen gewickelten Cellulosepapiere wird die Säuerung in einem steinernen Behälter, durch welchen dasselbe geleitet wird, vorgenommen; die Arbeiter sind dabei durch Überwürfe und Handschuhe aus Kautschuk geschützt. Ueber dem steinernen Behälter befindet sich eine Haube aus Bleiblech zum Auffangen und zur Ableitung der freiaufsteigenden Säuredämpfe. Die Säuerung der Baumwolle wird in Sandsteinvasen vorgenommen, welche ebenfalls unter eine bleierne Abzugshaube zu stehen kommen.

Zur Vervollkommung dieser Mafsregeln könnte man noch in dem Säuerungsraume über den Köpfen der Arbeiter eine fortwährend durch Kalkwasser oder eine andere alkalische Lösung getränkte Leinwand ausspannen, welche die nicht in die Abzugshauben eintretenden Säuredämpfe zu neutralisieren hätte. Dieses Mittel würde ebenso gut auch bei dem darauf erfolgenden Auspressen und Bleichen der Schiefsbaumwolle, welche Arbeit in Stains durch zwei Personen mit durch Kautschukhandschuhe geschützten Händen in einem gut gelüfteten Raume vorgenommen wird, anzuwenden sein. Das Zerreiben der Schiefsbaumwolle erfolgt in einer metallenen Mühle und wird in derselben auch die Mischung der Schiefsbaumwolle mit Kampher und den Farbezusätzen vorgenommen. Die Mischung wird dann auf einer hydraulischen Presse in etwa 1 kg schwere Kuchen geformt. Die etwas getrockneten Kuchen werden zerbrochen, mit Alkohol befeuchtet und zwischen 2 bis zu 60° erwärmten Cylindern zu etwa 1 cm dicken Platten ausgewalzt. Die Gefahr dabei ist die leichte Entzündlichkeit und die Einatmung der Kampher- und Alkoholdämpfe; das Zerreiben wird aus diesem Grunde vorgenommen, wenn der Wassergehalt der Schiefsbaumwolle noch 40 p. c. beträgt, und das Zerbrechen von einem Untermeister in einem aus zwei gezahnten Bronzecylindern bestehenden Apparate ausgeführt. Nach der Anfeuchtung mit Alkohol werden die Stücke in einem luftdicht verschlossenen Zinkkasten bis zum Walzen aufbewahrt. Der Raum, in welchem diese Arbeiten vorgenommen werden, ist 30 m lang, 20 m breit, 8 m hoch und wird durch ein Gebläse von einer Leistungsfähigkeit von 20 cbm für jeden Arbeiter in der Stunde stark gelüftet. Die erlangten Celluloidplatten sind noch mit kleinen Gasbläschen versetzt, werden daher in einem mit Dampf bis zu 50° erwärmten Kasten unter eine hydraulische Presse gebracht und während 6—8 Stunden unter einem Drucke von 80 Atm. gelassen. Man leitet nun statt Dampf kaltes Wasser um die Kastenwände und erhält nach Verlauf von 15—18 Stunden das Celluloid in Blöcken. Hier liegt die Gefährlichkeit in dem Brechen der Maschinen und der Entzündlichkeit des Celluloids; gegen letztere werden bei dem Trocknen zu erwähnende Vorsichtsmafsregeln angewendet, ebenso beim Zerschneiden der Blöcke in Platten mit der Säge. Die abgewichten Platten werden in den Trockenkasten aneinander gelegt und während drei Tagen dreimal mit einem unter leichter Pressung stehenden Luftstrome auf eine Temperatur bis höchstens 50° gebracht. Dieser Arbeitsvorgang ist der gefährlichste, da das Celluloid sich bei erhöhter Temperatur leicht zersetzen und explodieren kann.

Der Trockenapparat besteht zur Sicherheit aus kleinen, getrennten Kammern ohne andere Öffnung als eine eiserne Thür. Jede Kammer wird durch ein besonderes unter dem Roste liegendes schlangenförmiges, mit Dampf gespeistes Rohr erwärmt, und wird die erzeugte Temperatur im Innern der Kammer durch vier gewöhnliche und ein fünftes mit elektrischem Meldewerk versehenes Thermometer angezeigt. Das elektrische Thermometer hat eine Leitung nach dem Zimmer des Fabrikstechnikers und eine nach dem Standorte des Wärters für die Trocknerei. Um unabhängig davon noch selbstthätig den Dampfzuleitungshahn für die Rohrschlange absperren zu können, hat jede Kammer noch eine selbstschliefsende Vorrichtung. Der Hahn wird durch ein Gewicht geschlossen, welches von einem leicht verbrennlichen Bande gehalten wird.

Für den Fall einer Entzündung sind drei gewöhnliche Hebelpumpen, drei Dampfpumpen und entsprechende Schlauchansätze vorhanden. In besonderen Gebäuden abseits der Fabrik wohnen 18 Arbeiterfamilien ohne andere Bestimmung, als bei entstehendem Brande sofort zur Hand zu sein. Bei der Bearbeitung des getrockneten Celluloids ist es hauptsächlich die leichte Entzündung desselben, welche auf den Drehbänken, Sägen u. s. f. durch die Erwärmung vorkommen kann. Zur Sicherung werden diese Arbeiten alle unter einem Wasserstrahle vorge-

nommen, und der die Späne sammelnde Kasten ebenso fortwährend genäßt. Leider muß das Celluloid, um einen hohen Glanz zu erhalten, trocken gedreht und poliert werden, und werden deshalb die Arbeiten zur Herstellung polierter Gegenstände in einem besonderen Gebäude vorgenommen. Die Erleuchtung der Fabriken zu Stains erfolgt durch elektrische Glühlampen, welche in allen Gebäuden vorhanden sind. Alle Gebäude sind auch gut gelüftet, der Fußboden derselben wird jeden Tag abgekehrt und gewaschen, die Mauern und Decken werden wenigstens einmal jede Woche abgewischt. Die Eingriffe der Räder der Maschinen sind vollkommen abgedeckt und auch die Transmissionsriemen umhüllt. In den Fabriken ist fortwährend, Tag und Nacht, eine Wache in Thätigkeit und kann die Thätigkeit der Wächter durch besondere Kontrollapparate jederzeit nachgeprüft werden. Es ist wohl diesen eingehenden Vorsichtsmaßregeln zuzuschreiben, daß die Fabrik zu Stains innerhalb zweier Jahre keinen größeren Brand aufzuweisen hatte. (Pol. Journ.; D. Ind.-Ztg. **26**. 354—55.)

Darstellung einer neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure von DAHL & Co. Die β-Naphtylaminmonosulfosäure III ist stets durch braune in Alkohol lösliche Stoffe verunreinigt. Die Entstehung derselben und damit die verlustreiche Reinigung der Säure kann vermieden werden. Das schwefelsaure β-Naphtylamin kann nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur in die Sulfosäure verwandelt werden, wenn es in eben genügender Menge 66grädiger Schwefelsäure gelöst wird und damit bei 20° unter häufigem Umrühren zwei bis drei Tage lang in Berührung bleibt. Freies β-Naphtylamin wird unter diesen Umständen nicht in die Sulfosäure verwandelt. Das erhaltene Sulfosäuregemenge enthält ca 55 p. c. der Säure III und nur Spuren BRÖNNER'scher Säure. Das durch Extraktion mit Alkohol gewonnene Natronsalz der Säure III ist von ausgezeichneter Reinheit und direkt zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendbar. (D. P.; Chem. Ind. **8**. 253.)

Legierung aus Aluminium, Kupfer und Phosphor, von THOMAS SHAW. Die Legierung zeichnet sich durch große Duktilität, Zugfestigkeit und Leitungsvermögen für Elektrizität aus. Dieselbe besteht aus 100 Tln. Kupfer, 0,33—5,00 p. c. Aluminium und 0,05—1 p. c. Phosphor. Zur Herstellung derselben wird zunächst das Kupfer geschmolzen, dann wird der Masse wiederholt ein wenig Aluminium mit einem Flußmittel (?), das aus Palmöl besteht, zugesetzt, und während der ganzen Zeit wird das Metallbad mit einem Fichtenstabe gehörig umgerührt. Darauf wird ebenfalls unter gründlichem Umrühren der Phosphor eingetragen, und endlich die nun fertige Legierung in Schalengußformen abgegossen. Das Palmöl soll nicht allein, wie auch andere Fette, das Metall vor Oxydation schützen, sondern hauptsächlich die gleichmäßige Vermischung der Körper befördern. (D. P.; Chem. Ind. **8**. 251.)

Inhalt: Beckurts, H., Konstitution der Sulfinsäuren 836. — Berthelot und André, Unters. über die Vegetation 842. — Cazeneuve, P. und J. Morel, Krystallographische Unters. der Mono- und Disubstitutionsprodukte des Camphers 841. — Celluloid 846. — Dahl & Co., Darst. einer neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure 848. — Frazee, F. H., Best. des Phosphors in Pillen 845. — Gräbe, C., Schmelzpunktsbest. 833. — Horbaczewski, J., Verh. des Elastins bei der Pepsinverdauung 843. — Jeserich, Einw. der Fette und der Fettsäuren auf die Mitscherlich'sche Phosphorreaktion 844. — Joulie, H., Best. der Phosphorsäure 845. — Krukenberg, C. Fr. W., Farbige Derivate der Nebennierenchromogene 842. — Lippmann, E. und F. Fleissner, Cyanhydrine von Nitrosoverbindungen 839. — Ostwald, O., Elektrochemische Studien 833. — Reinke, J., Krystallisierbarkeit des Xanthophylls 842. — Reitmair, O., Best. des Stickstoffs im Dünger 843. — Van Romburgh, P., Unterscheidung von primären und tertiären Aminen 839. — Schütz, E., Einfluß des Alkohols und der Salicylsäure auf die Verdauung 843. — Seifert, R., Einw. von Natriummercaptid auf Phenylester 837. — Seubert, Mitscherlich'sche Phosphorreaktion 844. — Shaw, Th., Legierung von Aluminium, Kupfer und Phosphor 848. — Skraup, Zd. H., Benzoylekgonin 841. — Teed, F. L., Best. von Jodiden 843. — Tschirch, Entfernung des grünen Farbstoffs der Blätter 842. — Walter, D. J., Galvanische Elemente 833. — Wassergas 845. — Willgerodt, C. Gem. Halogenbenzole 833.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraße 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 9 ist soeben zur Ausgabe gelangt.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Chemisches Centralblatt.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische u. technische Chemie.

1885. **Beiblatt.** 11. November.

Alle auf das Beiblatt bezüglichen Mitteilungen, Anfragen und Zusendungen sind zu richten an die Buchhandlung LEOPOLD VOSS in Hamburg, Hohe Bleichen 18.

Inserate werden mit 15 Pf. für die gespaltene, mit 30 Pf. für die durchlaufende Petit-Zeile berechnet. Bei größeren Inseraten und mehrmaligen Wiederholungen tritt entsprechende Ermäßigung des Preises ein. Beilagen nach Übereinkunft.

Jedem analytischen Chemiker unentbehrlich!

Soeben erschien:

Vereinbarungen

betreffs der

Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmitteln,

sowie Gebrauchsgegenständen.

Herausgegeben

im

Auftrage der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie

von

Dr. A. Hilger,

o. ö. Professor an der Universität Erlangen. z. Z. Vorsitzender des Ausschusses.

Mit in den Text gedruckten Holzschnitten und einer lithographirten Tafel.

Preis 8 Mark.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung. Gegen Einsendung von 8 Mark sendet auch die unterzeichnete Verlagshandlung das Werk franko zu.

Verlagsbuchhandlung von Julius Springer
in **Berlin,** Monbijouplatz 3.

Verlag von **Friedrich Vieweg und Sohn** in **Braunschweig.**

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

Ausführliches

Lehrbuch der Chemie.

Von

H. E. Roscoe und **C. Schorlemmer,**

Professoren der Chemie an der Victoria-Universität Manchester.

Erster Band: **Nichtmetalle.**

Zweite vermehrte Auflage.

Mit zahlreichen eingedruckten Holzstichen.

gr. 8. geh. **Preis 12 Mark.**

Verlag von **Friedrich Vieweg & Sohn** in **Braunschweig.**

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

Lehrbuch

der

Kohlenstoffverbindungen

oder der

organischen Chemie.

von **Carl Schorlemmer.**

Zugleich als zweiter Band von **Roscoe-Schorlemmer's „Kurzem Lehrbuch der Chemie".**

Dritte verbesserte Auflage.

Mit eingedruckten Holzstichen. 8. geh.

1. Hälfte. Preis 7 Mark.

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg und Leipzig.**

Im November 1885 erscheint:

Bakteriologische Diagnostik.

Hilfstabellen beim praktischen Arbeiten.

Von

Dr. **James Eisenberg.**

Lex. 8. kart. Preis ca. 4 Mark.

Herder'sche Verlagshandlung in Freiburg (Baden).

Soeben ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Baumhauer, Dr. H., Leitfaden der Chemie insbesondere zum Gebrauch an landwirthschaftlichen Lehranstalten. Mit Illustrationen.

Zweiter Theil: Organische Chemie, mit besonderer Berücksichtigung der landwirthschaftlich-technischen Nebengewerbe. gr. 8. (VIII u. 78 S.) 80 Pfg. — Vor Kurzem erschien:

Erster Teil: Anorganische Chemie. gr. 8. (VIII u. 149 S.) M. 1.50.

Wildermann, Dr. M., Die Grundlehren der **Elektricität** und ihre wichtigsten Anwendungen. Für Gebildete aller Stände dargestellt. Mit einem Titelbilde und 203 in den Text gedruckten Abbildungen. gr. 8. (XX u. 502 S.) M. 7.—

Vorstehendes Werk stellt sich die Aufgabe, den gebildeten Laien in verständlicher Sprache mit den Grundlehren und Verwendungen der Elektricität bekannt zu machen.

Verlag von **Julius Springer** in Berlin N.

Soeben erschien:

Quantitative chemische Analyse
durch
Electrolyse.
Nach eigenen Methoden
von
Dr. Alexander Classen,

Professor der Chemie an der Königlichen Technischen Hochschule zu Aachen und Vorstand des unorganischen Laboratoriums.

Zweite gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Mit 41 Holzschnitten und 1 lithogr. Tafel.

Preis M. 5.—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von **Friedrich Vieweg und Sohn** in **Braunschweig.**

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

Graham-Otto's
ausführliches
Lehrbuch der Chemie.
Erster Band:
Physikalische u. theoretische Chemie

von

Dr. A. Horstmann, Prof. a. d. Universität Heidelberg — **Dr. H. Landolt,** Geh. Reg.-Rath, Prof. a. d. Landw. Hochschule Berlin

und

Dr. A. Winkelmann, Prof. d. Physik a. d. Akademie Hohenheim.

Dritte gänzlich umgearbeitete Auflage des in den früheren Auflagen von BUFF, KOPP und ZAMMINER bearbeiteten Werkes.

Erste Abtheilung:

Physikalische Lehren

von Dr. **A. Winkelmann.**

Mit zahlreichen Holzstichen und einer farbigen Tafel. gr. 8°. geh. **Preis 18 Mark.**

Talkum
zur Fettlaugefabrikation
liefert billigst
Wilh. Minner,
Bergprodukt-Handlung, Arnstadt i. Th.

Dr. chem., lange in Praxis, sucht Stellung,
Mathildenstr. 8. III. Dresden.

Ein Chemiker,

der das **Polytechnikum in Zürich** absolviert hat, sucht eine Stelle in einer chemischen Fabrik. Beste Zeugnisse und Empfehlungen stehen zu Diensten.

Gefl. Offerten sub Chiffre **H 5225 Z** an die Annoncen-Expedition **Haasenstein & Vogler, Zürich.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

№ 46. **Chemisches** 18. November 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Richard Schulze, *Kohlensäureentwicklungsapparat*.[1] Den Apparat giebt die beistehende Figur wieder. Die Glasteile sind alle eingeschliffen. Der Raum *ee* wird mit Glaswolle gefüllt, in *a* Natriumdicarbonat gebracht und in *o* verdünnte Schwefelsäure gegossen. *m*, *n*, *r* und *s* sind Glasstäbe, um welche Kautschukbänder geschlungen werden, damit die Röhre *bd* durch den Gasdruck nicht herausgeschleudert wird. Der Vorzug dieses Apparates besteht darin, einen kontinuierlichen Gasstrom aus pulverförmigen Substanzen entwickeln zu können. Selbstverständlich kann er auch zur Darstellung von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff dienen. (Beibl. 8. 673. 1884.)

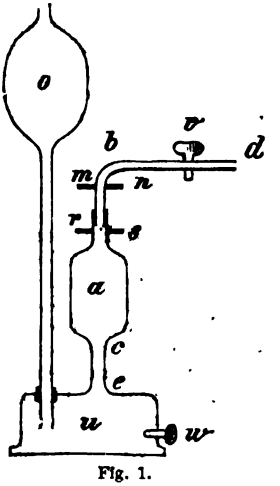


Fig. 1.

Th. und A. Dubosque, *Das Fransensaccharimeter für weifses Licht*. Für diesen Apparat wird das SÉNARMONT'sche Prisma verwendet, welchem die Vff., um sehr grofse Empfindlichkeit zu erzielen, einen veränderten Winkel gegeben haben. Es ist zusammengesetzt aus zwei senkrecht zur Axe geschnittenen Quarzprismen von entgegengesetzter Drehung, welche beide in einem umgekehrten Verhältnisse zwei Systeme bilden. Befindet sich dieses Prisma nun zwischen zwei Nicols, deren Hauptschnitte sich kreuzen, so sieht man zwei schwarze geradlinige Fransen, die in ihrer Verlängerung scharf aneinander schliefsen (Fig. 2). Dieselben bilden sich an der Stelle, wo die beiden Quarzhälften gleiche Dicke haben; die Drehung der Polarisationsebene findet alsdann nicht statt. Wird nun beispielsweise eine rechtsdrehende Lösung in den Apparat gebracht, so werden sich die Fransen in entgegengesetzten Richtungen verschieben (Fig. 3). Um die Fransen wieder in einheitlich gerade Linien zu bringen, wird eine Schicht linksdrehender Quarze, welche die eingeschaltete rechtsdrehende Substanz ins Gleichgewicht bringt, noch zugesetzt. Dies erreicht man mittels einer linksdrehenden Quarzteilkompensation, die durch Längsverschiebung die Fransen von neuem in gerade und scharfbegrenzter Linie darstellen wird, und der prozentische Gehalt der polarisierten Zuckerlösung ergiebt sich aus der Anzahl von Teilstrichen, welche der Kompensator durchlaufen hat. Der Apparat besteht aus folgenden Teilen (Fig. 4): *l* ist eine Linse zur gleichmäfsigen Beleuchtung des Gesichtsfeldes, *F* ein Polarisator FOUCAULT, *S* ein SÉNARMONT'sches Prisma — diese drei Teile liegen in der vorderen Fassung des Apparates —,

[1] Die Glasinstrumentenfabrik von ALT, EBERHARD und JAEGER in Ilmenau liefert diesen Apparat zum Preise von 7,50 M.

T ist das Beobachtungsrohr, C der linksdrehende Quarzkeilkompensator, p eine plangeschliffene rechtsdrehende Quarzplatte, welche im Nullpunkte die Dicke der linksdrehenden Quarzkeile kompensiert, N ein analysierendes Prisma, O, o Objekt- und Okularlinsen des Fernrohres; der Apparat besitzt noch einen Knopf zur Einstellung der Quarzkeile a den geteilten Skala sowie eine Regulierungsschraube für die Einstellung des Nullpunktes. Man kann mit weifsem Lichte mittels des Instrumentes polarisieren, wozu man sich einer Petroleumlampe mit Flachbrenner bedient.

Fig. 2.

Fig. 3.

Das Saccharimeter hat zwei Skalen: die untere (wie an allen übrigen Apparaten) entspricht Quarzdicken nach $^1/_{100}$ mm, während die obere angiebt, wie viel Gramme Zucker in 100 ccm einer Lösung enthalten sind, so dafs der 100-Punkt der unteren Skalenteilung mit dem von A. Girard und V. de Luynes festgesetzten Normalgewichte von 16,20 g der Skala übereinstimmt.

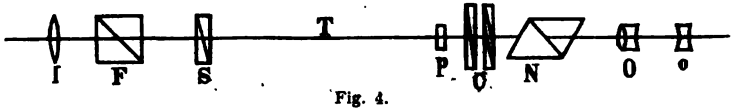


Fig. 4.

Die Lampe ist am Apparat so befestigt, dafs eine plötzliche Erschütterung keinen Einfluſs auf die Beleuchtung hat; auch ist das Fernrohr unabhängig vom Analysator, so daſs jede Einstellung verändert werden kann, ohne die Einstellung des Instrumentes zu benachteiligen. (Sucrerie indigène **26**. h°. 12; Scheibler's N. Z. **15**. 157—58. 14. Okt.)

A. Convert. *Asbestfilter.* Als ein ausgezeichnetes, zwar schon längst bekanntes, aber noch nicht entsprechend gewürdigtes Filtriermaterial für alle Flüssigkeiten empfiehlt Vf. das jetzt überall im Handel zu habende Asbestpapier, in derselben Weise verwendet wie gewöhnliches Filtrierpapier. Schüttelt man trübe, suspendierte Teilchen irgend welcher Art enthaltende Flüssigkeiten mit zerzupftem Asbestpapier und filtriert dann durch ein Asbestfilter, so erhält man in wenig Augenblicken brillant klare Flüssigkeiten, wie sie sonst nach wochenlangem Stehen kaum zu erreichen sind. (Amer. Pharm. Rundschau **3**. 153; Arch. Pharm. [3.] **23**. 712.)

2. Allgemeine Chemie.

G. Adolf Raupenstrauch, *Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.* Chlornatrium, Calciumsulfat, natürlicher Gips, gebrannter Gips und natürlicher Anhydrit, Silberacetat, Silberpropionat, Silberbutyrat, Silberisobutyrat. (Monh. f. Chem. **6**. 563—91. [9.*] Juli. Wien, Lieben's Laboratorium.)

Berthelot, *Über die Neutralisation der aromatischen Säuren.* Diese Untersuchungen schliefsen sich an die über die Oxybenzoesäure (S. 562), über die China- und Campher-säure (S. 804) und Anissäure, Mandelsäure und Piperonylsäure (S. 852) an.

Mellithsäure, $C_{24}H_6O_{24} = 342$. Diese Säure deriviert von dem Benzol und der Kohlensäure, $C_{12}H_6 + 6C_2O_4$, und ist eine sechsbasische Säure von einfacher Funktion. Hiermit stimmen die Resultate der thermischen Untersuchung überein. Ihre Lösungswärme für Wasser (4,275 g in 300 ccm) wurde gleich + 3,672 cal bei 20,4° gefunden. Sie entwickelt also hierbei Wärme im Gegensatz zu den meisten anderen sauerstoffreichen organischen Säuren.

Diese Lösung (1 Mol. = 24 l)	+ NaO (1 Äq. = 4 l) entw.	+ 14,80 cal	
„	+ 2.NaO	+ 14,70 „	+ 44,30 cal
„	+ 3.NaO	+ 14,80 „	
„	+ 4.NaO	+ 13,60 „	
„	+ 5.NaO	+ 12,90 „	+ 39,13 cal
„	+ 6.NaO	+ 12,63 „	
		+ 83,43 cal	
	Mittel . . .	+ 13,90 × 6 cal	

Nach diesen Zahlen ist die Säure in der That sechsbasisch, nur daſs die letzten drei Äquivalente Alkali etwas weniger Wärme entwickeln, als die drei ersten, eine Thatsache, die mit der von Colson über die Phtalsäure beobachteten übereinstimmt. Die mittleren

Werte der Neutralisationswärme sind übrigens für die Mellithsäure, Phtalsäure und Oxybenzoesäure gleich.

Meconsäure, $C_{14}H_4O_{14}.3H_2O_2 = 254$. Diese Säure, deren Platz in der Reihe der organischen Säuren noch sehr unsicher ist, ist dreibasisch. Dies ergiebt sich auch aus den thermischen Resultaten.

3,175 g gelöst in 500 g Wasser bei 12,7° geben für 1 Mol. 9,10 cal.

Säure gelöst + NaO (1 Äq. = 2 l)	+ 14,4 cal	+ 28,0 cal	
„ + 2.NaO „	+ 13,6 „		
„ + 3.NaO „	+ 8,7 „	+ 9,4 cal	
„ + 4.NaO „	+ 0,7 „		
		+ 37,4 cal	

Diese Zahlen erinnern an diejenigen, welche LUGININ und Vf. für die Phosphorsäure gefunden haben. Sie zeigen, dafs die Meconsäure zweibasisch ist mit einer Nebenfunktion, analog oder identisch mit der Phenolfunktion.

Akrylessigsäure (Tetrinsäure), $C_4H_2O_2(C_6H_4O_4) = 114$. Der Vf. hat eine Probe dieser Säure von DEMARÇAY erhalten.

2,85 g gelöst in 400 g Wasser geben für 1 Mol. bei 12,7° . . .	— 3,90 cal
Säure, gelöst + NaO (1 Äq. = 18 l)	+ 12,5 „

Auf weiteren Zusatz von $^1/_2$NaO tritt keine Wärmeentwicklung mehr ein, die Säure ist also einbasisch mit einfacher Funktion.

Man erkennt hieraus, wie konstant die Neutralisationswärme der organischen Säuren ist. Sie schwankt um + 13 cal, und zwar für organische Säuren der verschiedensten Art, ebenso für die von einfacher Funktion, als für die komplexen Säuren, ebenso für die sauerstofffreien Säuren, wie z. B. die Ferrocyanwasserstoffsäure, als auch für sauerstoffreiche. (C. r. **101**. 685—86. [12.*] Okt.)

Berthelot, *Über verschiedene Phenole.* 1. *p-Kresol* in grofsen Krystallen, $C_{14}H_8O_2 = 108$. 5,4 g wurden in 500 g Wasser gelöst.

Lösungswärme bei 11,4°	— 2,08 cal	
Die Lösung + NaO (1 Äq. = 10 l)	+ 7,79 „	+ 8,19 cal
Man setzt hinzu $^1/_2$NaO	+ 0,40 „	

2. *o-Kresol.* Blättrige gestreifte Masse.

Lösungswärme bei 11,4°	— 2,13 cal	
Die Lösung + NaO (1 Äq. = 10 l)	+ 7,64 „	+ 8,27 cal
Man setzt hinzu $^1/_2$NaO	+ 0,43 „	

Beide Isomere geben also für die Lösungswärme und Neutralisationswärme sehr nahestehende Zahlen, diese stehen zugleich denen des Phenols sehr nahe.

3. *Thymol* aus Thymianöl, $C_{10}H_{14}O_2 = 150$. Eine krystallisierte, 30 Jahre lang aufbewahrte Probe, welche seinerzeit durch LALLEMAND an BIOT übergeben worden ist. Der Körper ist in Wasser zu wenig löslich, als dafs man ihn in Lösung zur Untersuchung benutzen könnte. Man löste deshalb 5 g in 300 ccm Natronlösung (1 Äq. = 2 l) bei 11,2° auf. Hierbei entwickelten sich + 5,73 cal. Ein anderer Versuch, mit 1 Äq. Natron ausgeführt, dauerte sehr lange, wodurch das Resultat auf + 5,2 sank; allein es konnte konstatiert werden, dafs ein weiterer Zusatz von $^1/_2$NaO keine Wärmeentwicklung mehr gab. Man wird bemerken, dafs die Zahl 5,73 nicht sehr von derjenigen abweicht, welche man erhält, wenn man von den beiden festen Kresolen (+ 6,01 und + 6,14 cal) oder von dem festen Phenol (+ 5,9 cal) ausgeht. Das Phenol verhält sich demnach wie seine Homologen, und deshalb kann seine Lösungswärme nahezu gleich — 2,0 cal angenommen werden.

Alle diese Zahlen beziehen sich auf eine sehr alte krystallisierte Probe. Mit frisch geschmolzenem oder niedergeschlagenem Thymol erhält man andere Resultate. Indem der Vf. die alkalischen Thymollösungen durch verdünnte Salzsäure fällte und die dabei entwickelte Wärme bestimmte, fand er bei verschiedenen Bestimmungen Zahlen, die um 2,90 und 3,06 cal zu niedrig waren; das Thymol hatte sich übrigens krystallinisch abgeschieden. Dieses Defizit entspricht der durch den Körper zurückgehaltenen Schmelzwärme oder genauer derjenigen Arbeit, welche nötig ist, um von dem Anfangszustande zum Endzustande zu gelangen. Es zeigt, dafs das Thymol sich in dieser Beziehung nicht wie Chloralhydrat verhält, bei welchem ähnliche Abweichungen gefunden wurden.

4. *α-Naphtol*, $C_{20}H_8O_2 = 144$.

7,2 g wurden gelöst in NaO (1 Äq. = 8 l) bei 12,2°. Für 144 g . . + 2,84
Die Lösung erfolgt langsam } + 3,04 cal
Man setzt hinzu ein zweites NaO . . . . . + 0,20

Diese Zahl ist die Summe zweier Wirkungen, der Lösung und der Neutralisation.

5. *β-Naphtol.*

7,2 g in NaO (1 Äq. + 8 l) 12,2°, Lösung rasch. Für 144 g . . + 2,19
Man setzt hinzu ein zweites NaO . . . . . + 0,00 } + 2,19 cal

Die beiden isomeren Naphtole verhalten sich also nahezu gleich. Ihre Unlöslichkeit in Wasser gestattete nicht, sie im gelösten Zustande mit den Phenolen der Benzolreihe zu vergleichen.

6. *Chinon*, $C_{12}H_4O_4$. Die Lösungswärme (7 g in 1 l) wurde bei 13° für 1 Mol. (108 g) gleich — 3,77 cal gefunden. Ein Versuch, welchen Vf. mit WERNER ausgeführt hatte, ergab — 4,23, welche Abweichung sich durch die Langsamkeit der Auflösung (einer halben Stunde) und die dadurch nötige grofse Korrektion wegen der Abkühlung erklärt. Der Vf. nimmt als Mittel + 4,00 cal an.

Die Lösungswärme des Hydrochinons $C_{12}H_6O_4$ (110 g) für Wasser (7,1 g in 500 ccm) wurde bei 13° = — 4,155 cal gefunden. Früher war erhalten worden: — 4,18 cal bei 9,9°.

Die kurze Dauer des Versuches bürgt ganz für eine gröfsere Genauigkeit.

Der Vf. mischte die beiden Flüssigkeiten in genau äquivalenten Mengen; das Gemenge wurde sofort rot und entwickelte + 0,50 cal vor der Entstehung eines Niederschlages. Man erhielt fast dieselbe Zahl (+ 0,6) indem man die Chinonlösung zuvor mit ihrem dreifachen Volum Wasser verdünnte, ehe man sie mit der Hydrochinonlösung mischte, wobei sich kein Niederschlag bildete. Mit der konzentrierteren Lösung trat rasch Krystallisation ein, wobei sich im ganzen + 10,85 cal entwickelten. Um der gelöst gebliebenen Menge Rechnung zu tragen, wurde das grüne Chinon in der Kälte über Ätzkalk getrocknet und gewogen. Man fand nach Anbringung aller Korrektionen:

$C_{12}H_4O_4$ gelöst + $C_{12}H_6O_4$ gelöst = $C_{12}H_4O_4, C_{12}H_6O_4$ gelöst . . . . + 0,50 cal
$C_{12}H_4O_4$ gelöst + $C_{12}H_6O_4$ gelöst = $C_{12}H_4O_4, C_{12}H_6O_4$ krystallisiert . . + 17,2 „
$C_{12}H_4O_4$ krystallisiert + $C_{12}H_6O_4$ krystall. = grünes krystall. Chinon + 9,0 „

Man sieht hieraus, dafs die Bildungswärme des grünen Chinons beträchtlich ist. Ein Teil dieses Körpers verlangt ungefähr 300 Tle. Wasser von 14° zu seiner Lösung.

7. Der Vf. hat noch die Einwirkung der Alkalien auf *Anthrachinon* und *Phenanthrenchinon* studiert, hierbei aber keine thermische Wirkung wahrgenommen, wonach diese Körper nicht als eigentliche Chinone zu betrachten sind.

Eine Probe von *Phloron* in sehr schönen Krystallen (von ROMMIER erhalten) löste sich in verdünnten Alkalien leichter auf als in Wasser und gab keine wahrnehmbare Wärmeentwicklung, obgleich die Flüssigkeit stark gebräunt war, wahrscheinlich infolge einer Spur Verunreinigung. Alle diese Körper sind mehr mit den Oxyderivaten der Kohlenwasserstoffe zu vergleichen, wie das Aceton, welches durch direkte Oxydation des Propylens entsteht; das Allylenoxyd, so bemerkbar durch seine Beständigkeit, und der Campher, welchen Vf. durch Oxydation von Camphen erhalten hat.

8. *Alizarin*, $C_{28}H_8O_8 = 240$. Eine in schönen glänzenden Nadeln krystallisierte Probe (3 g) wurde in Wasser (450 ccm und 350 ccm) gelöst, welches eine äquivalente Menge Natron enthielt.

Man fand:

$C_{28}H_8O_8$ krystall. + NaO verdünnt bei 12,9° + 5,17 cal; bei 13,7°: + 5,13;
Mittel + 5,15 } + 5,79 cal
„ „ + 2 NaO: + 0,65; + 0,63; + 0,64

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dafs das Alizarin in sehr verdünnter Lösung gegen Alkalien nur eine der beiden Phenolfunktionen, durch welche es charakterisiert ist, ausübt. Es verhält sich in dieser Hinsicht wie das Brenzkatechin und die verschiedenen einfachen (Pyrogallol, Phloroglucin) oder gemischten Phenole (Salicylsäure) der Orthoreihe, in welcher eine der beiden Phenolaffinitäten für Basen verschwindet. Das Alizarin stellt sich demnach an die Seite der Körper der Orthobenzoereihe. (C. r. **101**. 687—90 [12.*] Oktober.)

Berthelot, *Thermochemische Studien über die aromatische Reihe. Phenole mit komplexer Funktion* (vgl. S. 723). In weiterer Verfolgung der früheren Arbeiten hat der Vf. die Derivate der Oxybenzoesäuren in seine Untersuchungen hineingezogen. Er hat zuvörderst das Verhalten der vier isomeren Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_8O_6$

(M = 152) studiert, nämlich die Anissäure, den Salicylsäuremethyläther, die Mandelsäure und das Vanillin.

1. *Anissäure oder Methylparaoxybenzoesäure*, $C_{14}H_4(C_2H_3O_2)O_4$, entsteht durch eine Methylsubstitution aufserhalb des basischen Wasserstoffes, wodurch der eigentliche Säurecharakter der p-Oxybenzoesäure, $C_{14}H_4(H_2O_2)O_4$, bestehen bleibt, die Phenolfunktion aber neutralisiert wird. Die Säure ist zu wenig löslich in Wasser (0,25 g in 1 l), um das Arbeiten mit wässerigen Lösungen zu gestatten; sie wurde deshalb in ihrem Äquivalent Natron (6,08 g Säure) gelöst, wobei + 5,125 cal entwickelt werden bei 18,8°. Diese Zahl entspricht zugleich der Lösungs- und der Neutralisationswärme. Nimmt man letztere gleich + 13,0 cal, wie für die p-Oxybenzoesäure, so erhält man — 7,9 cal als die Lösungswärme. Weiter hat der Vf. konstatiert, dafs durch Zusatz eines zweiten Äquivalents Alkali keine wahrnehmbare Wärme mehr entwickelt wird. Die Anissäure unterscheidet sich hierdurch sehr bestimmt von der p-Oxybenzoesäure, welche mit dem zweiten Äquivalent Alkali + 8,8 cal entwickelt. Die Phenolfunktion ist somit beseitigt, was mit der obigen Theorie im Einklange steht.

2. *Salicylsäuremethyläther* extrahiert aus dem Wintergrünöl deriviert von dem Methylalkohol durch Substitution der Säure für die Elemente des Wassers: $C_2H_2(C_{14}H_6O_6)$.

Die Säurefunktion der Salicylsäure ist also neutralisiert, die Phenolfunktion aber noch vorhanden, $C_2H_2(C_{14}H_4[H_2O_2]O_4)$. Dementsprechend haben die Versuche folgendes ergeben:

Da der Salicylsäuremethyläther fast unlöslich in Wasser ist, so wurde er bei gewöhnlicher Temperatur (22,8°) in einer Natronlösung (1 Äq. = 1 l) aufgelöst.

Das erste Äquivalent Alkali entwickelt bei 17,9° . . .	+ 4,00	+ 4,20 cal
Das zweite „ „ . . .	+ 0,20	

Die erste Zahl differiert von der bei der wässerigen Lösung entwickelten Wärme. Die Lösung einer Flüssigkeit in einer anderen ist niemals von einer beträchtlichen Wärmeabsorption begleitet.

Die Neutralisationswärme dieses Äthers ist demnach klein und mit der eines Phenols von schwachen Affinitäten zu vergleichen. Der Äther wurde aus dieser Lösung durch Salzsäure unverändert wieder gefällt, wobei sich keine Spur von Salicylsäure gebildet hat.

3. *Mandelsäure.* Diese besitzt eine von den beiden vorhergehenden verschiedene Konstitution, indem der Sauerstoff aus dem Benzylrest in den Methylrest übergetreten ist: $(C_{14}H_6O_2)(C_2H_2O_4)$. Sie ist eine einbasische Säure ohne Phenolfunktion. Sie ist weit leichter löslich in Wasser als die vorhergehende, und deshalb wurde zunächst die Lösungswärme bestimmt, indem man 7,6 g in 400 g Wasser löste. Es ergaben sich für 1 Mol. oder 152 g: — 3,09 cal bei 18°.

Diese Lösung (1 Mol. = 8 l) + $^1/_2$ NaO (1 Äq. = 2 l) entwickelt .	+ 6,74		
„ + 2.$^1/_2$ NaO „ .	+ 6,88	+ 13,86 cal	
„ + 3.$^1/_2$ NaO „ .	+ 0,24		

Das Verhalten des Körpers entspricht also der Theorie.

4. *Vanillin oder Protocatechualdehydmethyläther*, $C_{14}H_3(H_2O_2)(C_2H_4O_2)O_2$, unterscheidet sich von der Anissäure durch eine veränderte Stellung des Sauerstoffes, welcher einerseits die Säurefunktion in die Aldehydfunktion umwandelt und andererseits eine Phenolfunktion hinzufügt. Folgendes sind die Resultate:

1,52 g gelöst in 300 ccm ergaben für 1 Mol. = 152 g bei 13,7°	— 5,20 cal
Die Lösung (1 Mol. = 30 l) + NaO (1 Äq. = 5 l) entwickelt	+ 9,26 „
„ + 2 NaO „	+ 0,00 „

Das Vanillin verhält sich also in der That wie ein einatomiges Phenol, indem es fast dieselbe Wärmemenge entwickelt, wie die zweite Affinität der p-Oxybenzoesäure (+ 8,8 cal).

5. *Vanillinsäure oder Protocatechumethyläthersäure*, $C_{14}H_2(H_2O_2)(C_2H_4O_2)O_4 = 168$ g, vereinigt in sich die Funktion einer einbasischen Säure und eines einatomigen Phenols. Folgendes sind die Versuchsresultate:

Die Lösungswärme in Wasser wurde bei 13,9° = — 5,16 cal gefunden. Diese Wärmemenge wurde nicht direkt gemessen wegen der aufserordentlichen Langsamkeit der Lösung, sondern nur auf indirektem Wege bestimmt: Man bewirkte die Lösung in einem verdünnten Alkali, was ziemlich rasch geht, und bestimmte die Lösungswärme. Hierauf behandelte man die Flüssigkeit im Kalorimeter mit der genau äquivalenten Menge einer Mineralsäure. Wendet man hierbei eine hinreichende Menge Wasser an, so bleibt die Vanillinsäure gelöst. Nimmt man entsprechend den bekannten Thatsachen an, dafs die Vanillinsäure in der Flüssigkeit vollständig verdrängt ist, so läfst sich leicht daraus die

Neutralisationswärme im gelösten Zustande berechnen und infolgedessen auch die Lösungswärme. Die krystallisierte Säure in 1 Äq. Natron (1 Äq. = 35 l) gelöst, entwickelt:

$$\left.\begin{array}{lr} + 7{,}48 \text{ cal, also für die gelöste Säure} & + 12{,}64 \\ + 2.\text{NaO} & + 9{,}74 \\ + 3.\text{NaO} & + 1{,}37 \end{array}\right\} + 23{,}75 \text{ cal}$$

Die thermischen Eigenschaften dieser Säure entsprechen also genau der Theorie.

6. *Das Piperonal oder der Protocatechualdehydmethylenäther*, $C_{14}H_2(C_2H_4O_4)O_2$ = 15 g ist ein Aldehyd ohne Phenolfunktion; die beiden Wertigkeiten der Stammsubstanz sind durch die Methylensubstitution neutralisiert. Die Lösung in Wasser erfolgt äufserst langsam; in Natronlauge etwas schneller. In beiden Fällen findet die gleiche Wärmeabsorption statt, nämlich — 0,04 cal für 1,50 g in 300 ccm Wasser bei 16°. Ohne aus dieser sehr kleinen Zahl einen absoluten Wert zu berechnen, ist es doch gestattet, daraus zu schliefsen, dafs bei der Verbindung dieses Körpers mit Natron keine wesentliche Wärmemenge entwickelt wird.

7. *Piperonylsäure oder Protocatechumethylenäthersäure*, $C_{14}H_2(C_2H_4O_4)O_4$ = 166 g, mufs eine einbasische Säure ohne Phenolfunktion sein, und zwar aus denselben Gründen. Die Lösung in Wasser erfolgt zu langsam und ist zu gering, um für exakte Messungen benutzt werden zu können. Der Vf. beschränkt sich deshalb darauf, die Säure in einer Alkalilösung zu lösen:

$$\left.\begin{array}{lr} C_{16}H_6O_6 + \text{NaO verdünnt bei } 16{,}1^\circ \text{ entwickelt} & + 3{,}9 \\ + 2.\text{NaO} \quad \text{„} & + 0{,}3 \end{array}\right\} + 4{,}2 \text{ cal}$$

Die erste Zahl ist die Differenz zwischen der Lösungswärme in Wasser und der Neutralisationswärme. Nimmt man letztere gleich + 13,0 cal, so würde die Lösungswärme ungefähr gleich — 9,1 cal sein. In jedem Falle entwickelt das zweite Äquivalent Natron nur eine sehr unbedeutende Wärmemenge, entsprechend der Theorie.

8. *Piperinsäure*, $C_{24}H_{10}O_8$ = 218 g. Von dieser wurden 10,9 g in 1 Äq. Natron gelöst.

$$\begin{array}{lr} \text{NaO} = 8 \text{ l bei } 16^\circ & + 2{,}54 \text{ cal} \\ \text{Ein zweites NaO} \quad \text{„} & + 0{,}0 \quad \text{„} \end{array}$$

Es ist also eine einbasische Säure ohne Phenolfunktion. Dies entspricht der Theorie, wonach die Säure von einer einbasischen Diphenolsäure deriviert, in welcher durch eine Methylensubstitution die beiden Phenolaffinitäten gesättigt sind: $C_{22}H_6(C_2H_4O_4)O_4$ deriviert von $C_{22}H_6(H_2O_2)(H_2O_2)O_4$.

9. *Veratrinsäure*, $C_{18}H_{10}O_8$ = 182 g. Man nimmt an, dafs sie ein Dimethylprotocatechuderivat ist. Sie wurde in einer verdünnten Alkalilösung gelöst, was sehr langsam geht und mühsam ist. Man erhielt:

$$\begin{array}{lr} \text{Durch Einwirkung von NaO, bei } 12{,}4^\circ & + 6{,}9 \text{ cal} \\ \text{Das zweite NaO} & + 0{,}0 \quad \text{„} \end{array}$$

Es ist also eine einbasische Säure ohne Phenolfunktion. Die beiden Phenolaffinitäten der Protocatechusäure sind durch zwei Methylsubstitutionen neutralisiert, ähnlich wie bei der Anissäure: Veratrinsäure, $C_{14}H_2(C_2H_4O_2)(C_2H_4O_2)O_4$, deriviert von $C_{14}H_2(H_2O_2)(H_2O_2)O_4$.

10. *Anisaldehyd oder p-Oxybenzaldehydmethyläther*, $C_{14}H_4(C_2H_4O_2)O_2$, gelöst in einer verdünnten Natronlösung (1,3 g in 300 ccm Wasser) entwickelt keine wahrnehmbare Wärme. Der Körper verhält sich demnach wie Benzaldehyd und besitzt keine Phenolfunktion.

11. *Anisalkohol oder Methylparaoxybenzylalkohol*, $C_{14}H_4(C_2H_4O_2)(H_2O_2)$, mit derselben Natronlauge (1,3 g des Alkohols in 300 ccm) gelöst, entwickelte ebenfalls keine Wärme, besitzt also auch keine Phenolfunktion.

12. Aufser den obigen drei Fundamentaltypen der Anisreihe hat der Vf. noch das *Anisol* oder den Phenylmethyläther, $C_{12}H_4(C_2H_4O_2)$, untersucht, allein dieser Körper löst sich in verdünnter Alkalilauge nicht. Es ist ein gemischter Äther, in welchem die Phenolfunktion neutralisiert ist.

13. *Anethol*. Die krystallisierbare Substanz des Anisöls, $C_{20}H_{12}O_2$, verhält sich ebenso, was mit der ihm zugeschriebenen Konstitution (Methylanol) übereinstimmt.

14. *Salicin*, $C_{14}H_6O_2(C_{12}H_{12}O_{12})$ = 286 g gab bei der Auflösung in Wasser (3,575 g in 400 ccm): 2,93 cal bei 17,7°.

Wurde diese Lösung mit Natronlauge (1 Äq. = 7 l) behandelt, so entwickelte sie keine wahrnehmbare Wärmemenge. Im Salicin sind also die Phenolfunktionen des Saligenins neutralisiert.

15. Das *Eugenol* dagegen, obgleich es in Wasser fast unlöslich ist, löst sich in Natronlauge auf:

8,2 g in 400 ccm NaO (1 Äq. = 2 l) entwickeln . . .	+ 5,77		
Ein zweites Äquivalent NaO „ . . .	+ 0,86	+ 6,63 cal	
+ ½ NaO „ . . .	+ 0,00		

Es ist also ein einatomiges Phenol, ein Methyläther, analog dem Anisol, aber von einem zweiatomigen Phenol abstammend, in welchem eine Affinität durch die Ätherifikation neutralisiert ist. Dieses Verhalten stimmt mit der Konstitution, welche man dem Eugenol in der Regel giebt, überein.

16. *p-Toluolsulfonsäure*, $C_{14}H_8S_2O_6$, verhält sich wie eine einbasische Säure ohne Phenolfunktion, wie sich übrigens auch erwarten läfst. Der Vf. hat dies mittels des von Vogt dargestellten, sehr schönen Kaliumsalzes, nachgewiesen:

$C_{14}H_7KS_2O_6$, H_2O = 228 g (5,07 g gelöst in 300 g Wasser bei 11,5°) . .	— 5,02 cal
Die Lösung mit KO behandelt (1 Äq. = 2 l)	+ 0,00 „

17. Ebenso entwickelte das Natriumsalz der *Benzolsulfonsäure*, $C_{12}H_5NaS_2O_6$, mit Natron nur eine sehr unbedeutende Wärmemenge.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich die vollkommene Übereinstimmung des thermischen Verhaltens mit der Theorie der gemischten Phenole. (C. r. **101.** 651—56. [5.*] Okt.)

3. Anorganische Chemie.

Louis Henry, *Über die Polymerie der Metalloxyde.* Die in der Chemie gebräuchlichen Molekularformeln der Verbindungen beziehen sich bekanntlich nur auf den gasförmigen Zustand derselben, und die vorzüglichste Methode, dieselbe zu bestimmen, beruht auf ihrer Dampfdichte. Bei denjenigen Körpern, welche eine Dampfdichtebestimmung nicht zulassen, weil sie, wie z. B. die Mehrzahl der Mineralien, nicht flüchtig sind, haben die Formeln nur einen relativen Wert; die Gröfse ihrer Moleküle, die Zahl der in ihnen enthaltenen Atome, ob dieselben monomer oder polymer sind, läfst sich nicht so leicht feststellen. Gleichwohl hängt von diesem Umstande, ob z. B. das Schwefelmolekül S_2 oder S_4 oder S_6 ist, nicht nur die chemische Natur, sondern vorzugsweise auch eine ganze Reihe physikalischer Eigenschaften des Moleküls ab. Die Feststellung der wirklichen Molekularformel der Körper ist daher von grofser Wichtigkeit, und Vf. hat eine längere Reihe theoretischer und experimenteller Studien über diese Verhältnisse unternommen, die sich zunächst, wenn auch nicht ausschliefslich, mit den Metalloxyden beschäftigen und zu dem Schlusse geführt, dafs die Moleküle der Metalloxyde vorwiegend polymer sind.

Vergleicht man die Oxyde mit den Chloriden, so findet man in der überwiegenden Mehrzahl, dafs die Chloride schmelzbar und mit wenigen Ausnahmen auch flüchtig sind. Man hat schon lange bemerkt, dafs das Chlor gleichsam „den Metallen Schwingen verleiht". Besonders auffallend ist die Flüchtigkeit in den Chloriden der fixen Elemente und namentlich der Metalle; während die entsprechenden Oxyde sich durch ihre absolute oder wenigstens relative Festigkeit und Feuerbeständigkeit auszeichnen. Eine grofse Reihe von Beispielen, die in einer Tabelle zusammengestellt sind, liefert hierfür den Beweis; hier seien nur einige Fälle angeführt: Zinnchlorid ist flüssig und siedet bei 115,4°, während Zinnoxyd unschmelzbar ist und sich nicht verflüchtigt. Chloraluminium ist leicht schmelzbar und verflüchtigt sich bei 180°, während Thonerde nur in der Hydrooxygenflamme schmilzt und sich nicht verflüchtigt; Chlorkadmium schmilzt bei 541° und siedet zwischen 861—954°, während Kadmiumoxyd weder geschmolzen noch verflüchtigt werden kann etc.

Dieser Unterschied der Eigenschaften wird vorzugsweise bei den Oxyden und Chloriden der positiven Metalle bemerkt, und er scheint um so gröfser zu sein, je gröfser die Atomigkeit des Metalls. Was dieser physikalische Unterschied auch bedeuten mag, wegen seiner Allgemeinheit ist er höchst merkwürdig, auffallend und auf den ersten Blick ganz exceptionell.

Die Eigenschaften der Verbindungen sind doch nur das schliefsliche Ergebnis der Eigenschaften ihrer Bestandteile, das mehr oder weniger modifiziert worden durch die physikalischen Vorgänge der Verbindung. Chemische Verbindungen sind also eigentlich nur Mischungen besonderer Art. Man kann nicht leugnen, dafs die Eigenschaften der Verbindungen in inniger Beziehung stehen zu denen ihrer Hauptbestandteile; und die Unterschiede zwischen den einzelnen Elementen müssen mit mehr oder weniger Klarheit in ihren entsprechenden und vergleichbaren Verbindungen wieder erscheinen. Wenn dem so ist, dann mufs das Verhalten der Metalloxyde besonders überraschen, wenn man es mit dem der Chloride derselben Elemente vergleicht.

Der Unterschied zwischen der Flüchtigkeit des Chlors und Sauerstoffes ist ganz gewaltig. Letzterer galt bis in die neueste Zeit als permanentes Gas, während das Chlor leicht kondensiert wird und schon bei — 33,6° siedet. Ein Sauerstoffatom wiegt 16 und

das Chloratom 35,5; die Molekulargewichte der Chloride sind daher auch viel gröfser als die der entsprechenden Oxyde. Weder unter den mechanischen noch unter physikalischen Eigenschaften giebt es aber eine, die direkter von dem Molekulargewicht abhängig wäre, als die Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit.

A priori müfste man auf Grund dieser Thatsachen behaupten: 1. Sauerstoff und Chlor sind im Vergleich mit anderen Elementen sehr flüchtig, die Oxyde und Chloride müssen daher flüchtige Verbindungen sein. 2. Die Flüchtigkeit des Sauerstoffes ist gröfser als die des Chlors, es müssen daher die Oxyde flüchtiger sein, als die entsprechenden Chloride. In der Tat zeigen sich diese theoretischen Schlüsse realisiert in einer Reihe von Sauerstoff- und Chlorverbindungen, besonders mit Elementen oder Radikalen, welche negativ oder Metalloide wie As, Os, Ru etc. sind. Aus der Tabelle, welche Beispiele für diese Verbindungen enthält, seien hier wieder nur einige angeführt: SO_2 ist ein Gas und siedet bei $-10°$, $SOCl_2$ ist flüssig und siedet erst bei 82°. CO_2 ist ein Gas und siedet bei $-78°$, CCl_4 ist flüssig und siedet bei $+76°$. PCl_5 ist fest und siedet bei 148°, PCl_3O ist flüssig und siedet bei 110°. Ähnliche Beziehungen in bezug auf ihre Flüchtigkeit beobachtet man zwischen den Oxyden und Chloriden des zweiwertigen Radikals C_nH_{2n}, das den Metallen sehr analog ist.

Nach dem eben Angeführten müfsten a priori die Oxyde der Metalle, von denen vorher die Rede gewesen, sich ganz anders verhalten, als sie es wirklich thun, sie müfsten bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig oder wenigstens flüssig oder leicht schmelzbar sein. Bekanntlich sind aber viele Oxyde gar nicht oder nur sehr schwer schmelzbar; und z. B. das Quecksilberoxyd, das ein sogenanntes, permanentes Gas und ein flüchtiges Metall enthält, ist unschmelzbar, während das $HgCl_2$ bei 295° siedet. Was ist nun die Erklärung dieser so auffallenden und wegen ihrer Allgemeinheit so wichtigen Erscheinung? Die Antwort hierauf giebt Vf. in Folgendem:

Die Chloride und Oxyde werden fast allgemein durch Formeln dargestellt, welche die Körper als molekular miteinander vergleichbar erscheinen lassen. Sind aber die Oxyde wirklich vergleichbar mit den Chloriden derselben Elemente? Existiert eine wirkliche Analogie zwischen ihnen, oder ist dieselbe nur eine künstliche, die nur von der gewählten Bezeichnungsweise abhängt?

Da die Chloride Verbindungen sind, welche häufig ohne Zersetzung flüchtig sind, wurden die ihnen gegebenen Formeln gewöhnlich abgeleitet aus der Bestimmung ihrer Dampfdichte, so dafs diese Formeln wirklich, dem Gewichte wie der Gröfse nach, die Moleküle dieser Körper, wenigstens im Gaszustande darstellen. Bei den Metalloxyden trifft dies aber nicht zu. Da sie feuerbeständig oder nur bei sehr hohen Temperaturen flüchtig sind, oder sich unter dem Einflusse der Wärme zersetzen, sind ihre Dampfdichten unbekannt und können nicht bestimmt werden. Die den Metalloxyden gewöhnlich gegebenen Formeln beruhen nur auf analytischen Bestimmungen; sie sind daher nur empirisch und stellen nur die Verhältnisse zwischen den Gewichten der Bestandteile dar, über ihre absoluten Mengen sagen sie nichts aus.

Die Grundlage für die Formeln der Oxyde ist somit eine ganz andere als für die Formeln der Chloride; man hat daher keine Berechtigung, ihnen denselben Wert und dieselbe Bedeutung beizulegen. Das Verhältnis der Oxyde zu den Chloriden, wie es in den üblichen Formeln ausgedrückt wird, ist ein ganz künstliches. Die wirklichen Oxyde RO_x, welche mit den bekannten Chloriden RCl_n vergleichbar wären, sind meistenteils ganz unbekannt. Wir haben nur die polymeren Oxyde $n(RO_x)$, wo n eine grofse Zahl ist. Ein Beispiel aus der organischen Chemie wird dies deutlicher machen: Nehmen wir die Chloride des Äthylens und Äthylidens: $\begin{matrix}CH_2\\|\\CHCl_2\end{matrix}$ Siedepunkt 60°, $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2Cl\end{matrix}$ Siedepunkt 84°. Die entsprechenden Oxyde sind Acetaldehyd und Äthylenoxyd $\begin{matrix}CH_3\\|\\CHO\end{matrix}$ Siedepunkt 21° und $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!O$ Siedepunkt 13°. Die respektiven Polymere sind: Paraldehyd $(C_2H_4O)_3$ Siedepunkt 124°, das Metaldehyd $(C_2H_4O)_n$ fest, nicht flüchtig, das Äthylendioxyd $(C_2H_4O)_2$ fest, Siedepunkt 102° und Äthylenpolyoxyd $(C_2H_4O)_n$ fest, schwer flüchtig.

Wenn man diese Deutung der Oxyde zugiebt, dann ist es nicht mehr eine Hypothese, sondern eine Thatsache, dafs der physikalische Zustand und die Wärmeeigenschaften, namentlich die Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, eine direkte Funktion des Molekulargewichtes sind, und jede physikalische Abnormität in der Beziehung der Chloride zu den Oxyden verschwindet sofort. Die Nichtschmelzbarkeit und Nichtflüchtigkeit der Oxyde, die anfangs so befremdend war, ist nun eine natürliche Erscheinung.

Wir haben daher den Satz zu prüfen, ob die bekannten Oxyde, und namentlich die Metalloxyde Polymere $n(RO_x)$ der wahren Oxyde RO_x sind, welche den Chloriden RCl_{2x} entsprechen.

Vf. erörtert eine ganze Reihe von Beweisen für diese Polymerie der Oxyde. Es würde hier zu weit führen, auf diese Beweise einzeln einzugehen, sie können nur kurz aufgezählt werden. In erster Reihe ist ihr Additionsvermögen, d. h. die Leichtigkeit, mit der die Oxyde Verbindungen eingehen, hervorzuheben; sie verbinden sich nicht nur mit den Säuren, sondern auch mit Salzen zu Neutralsalzen, mit anderen Oxyden, ja mit sich selbst; die Mineralchemie, wie die organische Chemie liefern hierfür sehr viele Belege. Ferner spricht für Polymerisierung der Oxyde die verschiedene Art ihrer Bildung aus Hydroxyden durch Entwässerung, bei welcher längst eine Mekularverdichtung sowohl für die organischen Oxyde wie die sauren Hydroxyde und die Metallhydroxyde nachgewiesen ist. Aber auch die Bildung der Oxyde aus ihren Salzen, die bei den Carbonaten in ähnlicher Weise wie bei den Hydraten stattfindet, beweist die polymere Natur dieser Verbindungen.

Einen sehr überzeugenden Beweis für die Polymerie der Metalloxyde liefert ferner ihre Dichte, welche, wie man annehmen muſs, von dem Molekulargewichte abhängt und in der That bei einer Vergleichung der Oxyde des Radikals C_nH_{2n} mit seinen Hydroxyden sich so verhält. Anders jedoch zeigt sich die Dichte bei den Metalloxyden; hier ist in der Regel die Dichte des Anhydrids gröſser als die des Hydrates. Aus einer gröſseren Reihe in einer Tabelle zusammengestellter Beispiele genüge es, hier das eine anzuführen: $Mg(OH_2)$ (Brucit) M. G. = 58, Dichte = 2,34 und MgO (Periklas) M. G. = 40, Dichte = 3,65. Eine ähnlich ausgesprochene Differenz in den Dichten zeigt sich bei denjenigen organischen Verbindungen, bei denen es nachgewiesen ist, daſs sie polymer sind. Dieselben Unterschiede finden wir auch zwischen den Dichten der Chloride und denen der Oxyde der Metalle, indem letztere bedeutend gröſser sind als erstere, so z. B. $CaCl_2$ (M. G. = 111) Dichte = 2,16—2,205; CaO (M. G. = 56) Dichte = 3,08—3,20. Endlich sind auch die Dichten der Oxyde gröſser als die der Carbonate.

Eine Untersuchung der Oxyde vom physikalischen wie chemischen Gesichtspunkte führt somit zu dem allgemeinen Schlusse, daſs meistenteils die Oxyde nicht verglichen werden können mit den Chloriden; daſs die wahren Oxyde, die man wirklich mit den Chloriden vergleichen kann, unbekannt sind, und daſs wir nur Polymere derselben besitzen $n(RO_x)$.

Wie groſs der Koeffizient n bei den polymeren Oxyden sei, läſst sich jetzt nicht ermitteln; soviel steht jedoch fest, daſs diese Zahl eine groſse ist, wenn auch für die verschiedenen Oxyde sehr verschieden. Für die Gröſse der Zahl spricht der Umstand, daſs der Sauerstoff so ungemein flüchtig ist und in den wenigen Fällen normaler Oxyde (wie CO_2, SO_2) diese bei gewöhnlicher Temperatur auch dem entsprechend gasförmig sind. Aus der organischen Chemie weiſs man, daſs Kondensationen nur langsam den Zustand, resp. die Flüchtigkeit ändern, und die dreifache Kondensation des Aldehyds zum Paraldehyd erhöht z. B. den Siedepunkt nur um 103°. Da nun viele Metalloxyde schwer oder gar nicht schmelzbar sind, so muſs hieraus geschlossen werden, daſs der Grad der Polymerisierung ein sehr hoher, die Zahl n eine sehr groſse ist.

Den Grund für die Polymerie der Metalloxyde oder vielmehr den Mechanismus derselben findet Vf. in der Zweiwertigkeit des Sauerstoffes, der seine beiden Valenzen nicht mit den entsprechenden eines Metallatoms, sondern mit zwei Atomen ausgleicht, so daſs Ketten oder Ringe entstehen, deren Gliederzahl unbekannt ist.

Zum Schluſs giebt Vf. eine Klassifikation der Oxyde je nach den Änderungen, welche sie bei Einwirkung der Wärme erleiden:

A. Normale oder regelmäſsige Oxyde, welche molekular den Chloriden entsprechen. Solcher Oxyde giebt es nur wenige, z. B. SO_2, CO_2, NO, N_2O, CO etc.

B. Polymere Oxyde, deren Moleküle aus n Molekülen des normalen Oxydes aufgebaut sind. Diese Gruppe enthält die meisten Oxyde und kann nach der Wirkung der Wärme in folgende Klassen geteilt werden.

1. Flüchtige Oxyde, welche beim Erwärmen total depolymerisiert und im Dampfzustande in das normale Oxyd verwandelt werden. Die Zahl dieser Oxyde ist beschränkt, und sie sind von zweierlei Art:

a. Oxyde, welche beim Verflüchtigen vollkommen depolymerisiert werden und einen Dampf von normaler Dichte geben, z. B. SO_3, OsO_4 und verschiedene organische Oxyde. Beim Kondensieren werden die ursprünglichen polymeren Oxyde wieder gebildet.

b. Oxyde, welche im Moment der Verflüchtigung nur unvollständig depolymerisiert werden und nur allmählich vollständiger sich zerlegen, in dem Maſse, als die Temperatur steigt. Die Dampfdichte dieser Körper nimmt daher allmählich ab mit steigender Tem-

peratur bis zu einem bestimmten Punkte, dann wird sie konstant und entspricht der des normalen Oxydes, z. B. N_2O_4.

2. Flüchtige Oxyde, welche nur unvollkommen depolymerisiert werden, wenigstens bei der Temperatur, bei der sie untersucht sind, z. B. $(As_2O_3)_n$.

3. Oxyde, welche nicht depolymerisiert werden können. Die meisten unorganischen Oxyde gehören zu dieser Gruppe; auch die Oxyde einiger organischer Radikale. Sie sind zweierlei Art:

a. Oxyde, welche absolut nicht depolymerisiert werden können und fix sind; so die vielen Metalloxyde, welche durch Wärme nicht zerlegt werden, z. B. SiO_2, SnO_2, ZnO, MgO etc.

b. Oxyde, welche nicht depolymerisiert werden können, weil sie beim Erwärmen in ihre Elemente oder neue Verbindungen zerlegt werden, z. B. HgO, Ag_2O, CrO_3 etc.

Es folgt aus all den Thatsachen und Betrachtungen, daſs noch weite und bedeutende Lücken in der Reihe der Sauerstoffverbindungen der Mineralchemie existieren. Werden wir jemals im stande sein, die ganze Reihe der normalen Oxyde zu erhalten, von denen wir jetzt so wenig Beispiele besitzen? Vf. weiſs es nicht. Aber um sie darzustellen, werden wir zweifellos unter ganz anderen Bedingungen arbeiten müssen als die gewöhnlich benutzten sind. Die jetzigen Methoden der Darstellung sind eben die, unter denen diese unbekannten Körper sich polymerisieren, und so entschlüpfen sie uns. Wenn es voreilig ist, zu hoffen, diese Körper in nächster Zukunft zu erhalten, so wäre es aber noch voreiliger, zu sagen, daſs ihre Entdeckung unmöglich sei. (Phil. Mag. [5.] **20**. 81; Ntf. **18**. 379—82.)

S. Wroblewski, *Trennung der flüssigen atmosphärischen Luft in zwei Schichten.* In seiner letzten Mitteilung vom 13. April (S. 372) hat der Vf. ausgesprochen, daſs die Gesetze, nach welchen die Verflüssigung der atmosphärischen Luft erfolgt, nicht diejenigen eines einfachen Gases sind, und daſs die Luft sich wie ein Gemenge verhält, dessen Bestandteile verschiedenen Kondensationsgesetzen unterliegen. Wenn auf den ersten Anblick die flüssige Luft sich so zeigt, daſs es erlaubt ist, von einem kritischen Punkt der Luft zu sprechen, so rührt dies nur von dem geringen Unterschied her, welcher zwischen den Dampfspannungskurven des Sauerstoffs und Stickstoffs besteht. Demgemäſs kann man die Drucke von 37,6 Atm. und 41,3 Atm. sowie die Temperaturen von —140,8° und —143° als die Grenzen bezeichnen, zwischen denen der kritische Punkt der Luft liegt. Was die Spannungskurve der Luft betrifft, so hängt dieselbe unter anderem von der Art ab, in welcher die zum Versuche dienende Menge der Flüssigkeit erhalten wurde; sie verliert ihre Bedeutung vollständig, wenn man zu der Temperatur —190° oder darunter gelangt. Wird Luft, welche durch sehr starken Druck flüssig gemacht worden war, entspannt und einem Drucke von nur 1 Atm. ausgesetzt, so steigt ihr Siedepunkt fortschreitend von —191,4° bis —187°, und zwar infolge der Veränderung, welche die Zusammensetzung der Flüssigkeit erfährt. Da der Stickstoff rascher verdampft, als der Sauerstoff, so strebt die Temperatur der siedenden Flüssigkeit gegen —181,5°, dem Siedepunkte des reinen Sauerstoffs.

Noch überraschender sind die Eigentümlichkeiten, welche die flüssige Luft zeigt, wenn sie im Vakuum verdampft wird, wie es aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

Temperatur Grad C.	Druck cm	Temperatur Grad C.	Druck cm	Temperatur Grad C.	Druck cm
—195,02	—	—196,65	—	—198,6	—
196,2	—	196,65	12,4	198,2	—
197,1	—	196,65	11	197,9	3,6
197,5	—	196,55	10	197,85	—
197,6	—	196,1	—	197,85	3,5
197,6	—	196	—	198,05	—
197,6	—	196,95	—	198,5	3,2
197,5	16,1	198	4,4	198,75	—
197,5	—	198,5	—	199,28	—
197,38	15,2	198,65	4,1	199,55	3,0
197,15	—	198,8	4	199,8	—
196,85	14,6	198,95	—	200	2,8

Während die Spannung der Dämpfe der durch die Pumpe verdampfenden Flüssigkeit regelmäſsig sinkt, passiert die Temperatur zwei Maxima und zwei Minima und erlangt zuletzt unter schwachem Druck einen Wert, der kaum höher ist, als der für den Sauerstoff unter dem gleichen Druck beobachtete. Unter diesen Umständen enthält die Luft nur noch eine geringe Menge Stickstoff.

Dies ist noch nicht alles. Die Luft kann sich auch in zwei Schichten von verschiedenem Aussehen und verschiedener Zusammensetzung spalten, welche voneinander durch einen deutlich sichtbaren Meniskus getrennt sind. Dieses Resultat wurde in folgender Weise erreicht. Nachdem eine gewisse Menge Luft in der Röhre desjenigen Apparates, dessen sich der Vf. zur Abkühlung der permanenten Gase bedient, bei —142° kondensiert war, liefs er in dieselbe Röhre eine solche Menge gasförmige Luft eintreten, dafs der Druck des Gases 40 Atm. betrug, und die optische Dichte desselben gleich der der Flüssigkeit war, so dafs der Meniskus der letzteren vollständig verschwand; hierauf wurde der Druck langsam vermindert, und in dem Moment, wo das Thermometer einen Druck von ungefähr 37,6 Atm. anzeigte, beobachtete man an einer Stelle der Röhre, welche weit höher als der frühere Meniskus lag, einen neuen Meniskus. Einige Augenblicke später erschien der erste Menikus an derselben Stelle, wo er früher gelegen hatte, wieder, und jetzt konnte man genau zwei Flüssigkeitsschichten beobachten, welche sich durch ihr Aussehen unterschieden. Diese blieben mehrere Sekunden lang getrennt; danach bildete sich ein Strom kleiner Bläschen, welcher von dem Meniskus zwischen den beiden Flüssigkeiten sich entwickelte. Hierdurch wurde die neue Flüssigkeit etwas trübe, der Meniskus allmählich undeutlich und verschwand zuletzt gänzlich, so dafs man zuletzt wieder eine Flüssigkeit von durchaus homogenem Aussehen hatte.

Mit Hülfe einer kleinen Metallröhre, welche man in den Apparat brachte, konnte man, ohne den Meniskus zu stören, nach Belieben von der unteren und der oberen Schicht eine für die Analyse hinreichende Menge entnehmen. Die untere enthielt 21,28 bis 21,5 p. c. Sauerstoff, die obere nur 17,3—18,7 p. c.

Dieser Versuch ist von hoher Bedeutung für die Theorie des kritischen Zustandes der Gase. In der That beweist er in Widerspruch mit den von einigen Physikern vor einigen Jahren aufgestellten Ansichten, dafs das Verschwinden des Meniskus einer Flüssigkeit, wenn er durch Vermehrung des Druckes eines darüber gelagerten Gases erhalten war, nicht die Lösung der Flüssigkeit in dem Gase mit sich führt. (C. r. **101.** 635—638 [24.] Septbr.)

J. Gay, *Über die Asorption von Stickoxyd durch Ferrosalze.* (Bull. Paris. **44.** 175 bis 177. 5. Sept.; Paris Soc. Chim.)

C. Hensgen, *Über die Verbindungen des Manganoxyduls mit Chromsäure und über die Doppelsalze des Manganochromats mit Kalium- und Ammoniumchromat.*

I. Abhandlung. Der Vf. beschreibt folgende Verbindungen: Manganokaliumchromat $K_2CrO_4.2(MnCrO_4)4H_2O$; Manganoammoniumchromat $(NH_4)_2CrO_4.2(MnCrO_4)4H_2O$. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas. **4.** 212—20. [Juli.] Leiden.)

A. Ditte, *Untersuchungen über das Vanadin. Eigenschaften der Vanadinsäure.* 1) Erhitzt man Ammoniumvanadat in einem geschlossenen Platintiegel, so wird die Vanadinsäure durch die sich entwickelnden Gase reduziert, und man erhält ein dunkelgefärbtes, nicht homogenes Pulver; an der Oberfläche ist es bläulich und in den unteren Teilen dunkelgrün; es ist ein veränderliches Gemenge der Oxyde VO_4 und VO_2, worin das letztere vorherrscht. Diese Substanz wird in der Kälte durch Salpetersäure oxydiert, beim Erwärmen rascher, und wenn man dann das Gemenge zur Trockene dampft, bis sich kein Dampf mehr entwickelt und zuletzt gelinde glüht, so bleibt als Rückstand eine rötlichgelbe ockerfarbige Substanz, welche wasserfreie und reine Vanadinsäure ist.

Überläfst man diese der Einwirkung der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, so verändert sich ihre Farbe; das Gelb verschwindet allmählich und macht dann einem Rot Platz, und nach einigen Tagen erhält man ein dunkelrotes, sammetartiges Pulver, dessen Farbe sich nicht mehr verändert; die wasserfreie Säure hat allmählich Wasserdampf aus der Luft absorbirt und zuerst 1 Äq., dann 2 Äq. Wasser aufgenommen. Das Hydrat $VO_5.2HO$ nimmt, wenn man es unter einer befeuchteten Glocke stehen läfst, eine neue Menge Wasserdampf auf und verwandelt sich in das Hydrat $VO_5.8HO$. Bringt man letzteres wieder an die Luft, so giebt es 2 Äq. Wasser ab. Man sieht also, dafs das Vanadinsäureanhydrid an feuchter Luft wechselnde Mengen Dampf absorbiert, welche von der Spannung des Dampfes abhängig sind. Der Vf. wird später die Dissociation der unter diesen Umständen sich bildenden Hydrate näher untersuchen.

Mischt man die Vanadinsäure, anstatt sie mit Wasserdampf in Berührung zu bringen, mit einer kleinen Menge kaltem Wasser, so verwandelt sie sich sofort in eine klebrige, fast gallertartige Masse, welche sich in einer gröfseren Menge kaltem Wasser, und noch besser in warmem Wasser, vollständig löst; die filtrierte Flüssigkeit ist klar und dunkelblutrot. Bei 20° gesättigt, enthält sie im Liter ungefähr 8 g wasserfreie Vanadinsäure. Diese Lösung trübt sich nicht, wenn man sie zum Sieden erhitzt, noch wenn man sie in der Kälte mit Alkohol mischt. Einige Tropfen Salpetersäure bewirken die Bildung eines rötlichen, flockigen Niederschlags, welcher sich in etwas mehr Säure zu einer strohgelben Flüssigkeit löst; dieser letztere, im Vakuum über Kali eingetrocknet, wird zu einer roten

sammetartigen Masse von wasserhaltiger Vanadinsäure, welche löslich im Wasser ist und damit eine dunkelrote Lösung bildet, die mit der ursprünglichen Lösung identisch ist. Chlornatrium, Chlorkalium und andere Salze bewirken in dieser Lösung den rotgelben, flockigen Absatz, welcher, wie sich gleich zeigen wird, eine zweite Varietät der wasserhaltigen Vanadinsäure ist.

2) Setzt man der vorher erwähnten roten Lösung eine überschüssige Menge Chlorkaliumlösung hinzu, so wird alle Vanadinsäure daraus in rötlichen Flocken gefällt, welche beim Sieden der Flüssigkeit sich nicht verändert; dieser Niederschlag verändert sich nach dem Waschen mit Wasser nicht, und das Waschwasser bleibt farblos, so lange noch Chlornatrium vorhanden ist. Sind aber von letzterem nur noch Spuren da, so färbt sich das Wasser hellgelb, und zugleich nimmt der ockerfarbige Niederschlag eine orangerote Färbung an, ähnlich dem Antimonsulfid. Der Niederschlag setzt sich langsam in reinem Wasser ab, welches noch nach 48 Stunden trübe erscheint; die filtrierte Flüssigkeit ist klar und nicht mehr blutrot, sondern besitzt die gelbe Färbung einer konzentrierten Lösung von neutralem Kaliumchromat.

Setzt man einige Tropfen Salpetersäure zu der farblosen kalten Lösung des Ammoniumvanadats, so beobachtet man zuerst die Bildung eines roten Niederschlags; derselbe verschwindet aber durch weiteren Zusatz von etwas Salpetersäure und man erhält eine stachelbeerrot gefärbte Flüssigkeit. Diese trübt sich, wenn man sie auf etwa 80° erhitzt, und der dabei sich abscheidende rote Niederschlag nimmt rasch zu, wenn die Temperatur gesteigert wird. Beim Sieden ist die Fällung vollständig, und der Niederschlag schwimmt in einer schwach orangegefärbten Flüssigkeit.

Die so dargestellte Vanadinsäure bildet, wenn sie durch Waschen mit kaltem Wasser von jeder Spur Salpetersäure befreit und dann an Luft getrocknet wird, ein dunkelrotes Pulver, dessen Zusammensetzung immer noch der Formel $VO_5.2HO$ entspricht. Sie besitzt ganz das Ansehen des oben beschriebenen Hydrats, aber nicht mehr dessen Eigenschaften, denn in Berührung mit Wasser erleidet sie keine Modifikation: sie löst sich darin, selbst bei 100° wenig zu einer gelben Flüssigkeit. Diese kalt gesättigte Lösung enthält nur etwa 0,5 g wasserfreie Vanadinsäure im Liter.

Wenn man den durch Kalzination erhaltenen Rückstand des Ammoniumvandats, anstatt ihn mit Salpetersäure zu behandeln, einige Stunden lang der Einwirkung eines trocknen Luftstromes bei 440° aussetzt, so verwandelt er sich in ein schwachgrünlichgelbes Pulver, welches reine Vanadinsäure ist. Dies ist eine zweite Varietät der wasserfreien Säure, welche den weniglöslichen Hydraten entspricht, und welche man auch erhalten kann, indem man diese Hydrate auf 350° oder 440° erhitzt. Sie ist aber dann rötlichgelb. Die wasserfreie Säure absorbiert aus der Luft keine Feuchtigkeit, sie löst sich in Wasser und giebt dieselbe gelbe Lösung, wie die weniglöslichen Hydrate.

3) Wenn die Kalzination des Ammoniumvandats nicht in einem geschlossenen Gefäfs, sondern bei Berührung mit Luft vorgenommen wird, so schmilzt das erhaltene Produkt allmählich, vorausgesetzt, dafs man nur eine kleine Menge Vanadat genommen hatte, und giebt eine dunkelrote Flüssigkeit; diese erstarrt zu einer krystallinischen, aus kleinen Nadeln gebildeten Masse von dunkelblauem Reflex, welche man gewöhnlich als reine Vanadinsäure betrachtet; dem ist indessen nicht so.

In der That bilden sich bei dieser Operation niedere Oxyde des Vanadins, welche sich durch den Sauerstoff der Luft allmählich oxydieren; aber die geschmolzene Masse, welche zum gröfseren Teile aus Vanadinsäure besteht, enthält aufserdem noch eine Verbindung dieser Säure mit dem Oxyd VO_4.

Diese schwer oxydierbare Verbindung, besonders in einem für Gase wenig durchdringlichen Bade von Vanadinsäure, bleibt immer in mehr oder wenig grofser Menge in der durch Glühen des Ammoniumvanadats erhaltenen Vanadinsäure und giebt ihr die eigentümliche stahlblaue Farbe.

Erhitzt man das durch Glühen des Ammoniumvanadats in geschlossenen Gefäfsen erhaltene Oxydgemenge mit überschüssiger Salpetersäure, verdampft zur Trockene und schmilzt den Rückstand, so erhält man reine Vanadinsäure; sie erstarrt zu einer glänzenden Masse, welche aus schönen fettglänzenden Nadeln besteht und nicht bläulich, sondern dunkelrotbraun erscheint; die dünnen Nadeln sind durchsichtig und erscheinen im durchfallenden Lichte rotbraun. Dies ist eine dritte Varietät der Vanadinsäure. Bleibt sie mehrere Monate lang mit der Luft in Berührung, so nimmt sie kein Wasser auf und löst sich darin kaum; die Lösung, welche sie bildet, ist braungelb gefärbt und enthält in einem Liter nur 0,05 g.

4) Im ganzen ergiebt sich also aus dieser Untersuchung, dafs die Vanadinsäure in drei verschiedenen Formen auftritt, welche man mit den drei Varietäten der wasserfreien Phosphorsäure vergleichen kann:

1. ockerfarbige, rote Säure, aus der Luft Feuchtigkeit anziehend und damit dunkelrote, in Wasser lösliche Hydrate gebend; die wässerige, blutrote Lösung enthält 8 g Säure im Liter; sie wird durch Säuren und Salze modifiziert.

2. Gelbe Säure, keine Feuchtigkeit aus der Luft anziehend, entspricht den roten, weniglöslichen Hydraten und giebt mit Wasser eine hellgelbe Lösung, welche durch Säuren und Salze nicht modifiziert wird und 0,5 g Vanadinsäure im Liter enthält.

3. Krystallisierte Säure, nicht mit Wasser zu verbinden und fast unlöslich darin. Ihre Lösung enthält nur 0,05 g im Liter. (C. r. **101**. 698—702. [12.] Oktober.)

LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA

Kleine Mitteilungen.

Klärmittel für Flüssigkeiten. Je nach der Art ihrer Wirkung kann man die Klärmittel in mechanisch und in chemisch wirkende einteilen. Zu den ersteren gehören z. B. Papierbrei und die Klärerde; zu den chemisch wirkenden Klärmitteln sind zu rechnen die Hausenblase, die Gelatine, das Eiweifs, die Milch, das Blut und eine Reihe verschiedener „Klärungsmittel" und „Klärungspulver", welche aber alle einen der vorgenannten Stoffe in besonderer Form enthalten und die dafür geforderten hohen Preise nicht verdienen. Durch das Klärmittel sollen die feinen festen Teilchen, welche in der zu klärenden Flüssigkeit schweben und Ursache ihres Trübseins sind, aus derselben entfernt werden. Das geschieht, einerlei, ob man ein mechanisch oder chemisch wirkendes Klärmittel in Anwendung bringt, dadurch, dafs diese Teilchen von dem Klärmittel zu Boden gerissen werden, so dafs sich nach einiger Zeit auf dem Boden des Gefäfses ein zusammenhängender Niederschlag bildet, über welchem die vollkommen geklärte Flüssigkeit lagert.

Die mechanischen Klärmittel wirken nun in der Weise, dafs sie, selbst aus fein verteilten festen Körpern bestehend, in der Flüssigkeit zu Boden sinken und hierbei die in der Flüssigkeit schwebenden, trübend wirkenden Körper mit sich reifsen und mit ihnen am Boden des Gefäfses einen festen Satz bilden, von welchem sich die klare Flüssigkeit leicht trennen läfst. Papierbrei läfst sich zu diesem Zwecke sehr vorteilhaft verwenden. Man bereitet sich den für diesen Zweck dienlichen Papierbrei auf die Weise, dafs man gewöhnliches ungeleimtes Papier (sogenanntes Löschpapier) in kleine Stücke zerreifst, diese in reines Wasser bringt und das Wasser so oft ersetzt, bis dasselbe nach längerer Berührung mit der Papiermasse keine löslichen Stoffe aus derselben mehr aufnimmt. Man sucht den Papierbrei durch Rühren mit einem Stabe soviel als möglich zu zerteilen, gieſst dann das Wasser ab, preſst den Brei stark aus und übergieſst mit so viel von der zu klärenden Flüssigkeit, dafs man durch Rühren eine dicke rahmartige Flüssigkeit erhält, welche man in ein Gefäfs bringt. Dieses Gefäfs wird nun der Ruhe überlassen, bis man annehmen kann, dafs sich der Papierbrei vollkommen zu Boden gesenkt habe; man kann dann unter Beobachtung der Vorsicht, die auf dem Boden des Gefäfses lagernde schlammige Masse nicht aufzuwühlen, die geklärte Flüssigkeit meistens abziehen. Die von dem Breie mechanisch zurückgehaltene Flüssigkeit wird ausgepreſst oder nachgewaschen. Anstatt den Papierbrei in der angegebenen Weise selbst zu bereiten, kann man eine zum Klären vollständig geeignete Masse aus den Cellulosefabriken in Form von gebleichter nasser Cellulose (Papierstoff, gebleichter Holzstoff) beziehen und dieselbe, mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, in Verwendung bringen. Die sogen. Klärerde, spanische Erde oder Kaolin, ist reiner Thon oder kieselsaure Thonerde, welche sich gegen die meisten Flüssigkeiten vollkommen indifferent verhält; sie wird nur von konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme aufgeschlossen. Rührt man diese Klärerde mit einem Teile der zu klärenden Flüssigkeit zu einer dicken Milch an und fügt diese der übrigen Flüssigkeit zu, so senken sich die kleinen Thonkügelchen zu Boden und reifsen die Flocken, welche die Trübung der Flüssigkeit bewirken, mit sich. Die Wirkung der Klärerde stimmt sonach mit jener des Papierbreies überein, und besteht der Unterschied zwischen beiden nur darin, dafs die Teilchen der Klärerde infolge ihres höheren spezifisches Gewichtes schneller niedersinken als jene des Papierbreies, und daher auch die Klärung in kürzerer Zeit vollendet ist.

Die Wirkung der oben als chemische Klärmittel aufgezählten Substanzen vollzieht sich auf andere Art, und zwar in der Weise, dafs sich in der Flüssigkeit aus zwei in Lösung vorhandenen Körpern eine unlösliche Verbindung bildet, welche, indem sie zu Boden sinkt, die in der Flüssigkeit schwebenden Teilchen einhüllt und mit sich zu Boden reifst. Bei richtiger Anwendung von Hausenblase vollzieht sich ein Prozefs, welcher sowohl als mechanischer wie als chemischer erklärt werden kann und die Ausscheidung der zartesten Teilchen der in der Flüssigkeit schwebenden festen Körper bewirkt. Man mufs darum die Klärung mit Hausenblase als ein sehr vollkommenes Klärungsverfahren bezeichnen, das bei dem hohen Preise des Präparates für manche gewöhnliche Zwecke nur etwas teuer zu stehen kommt. Man bereitet die zur Klärung dienende

Hausenblase oder Fischblase in der Weise zu, daß man sie mittels der Scheere in kleine Stücke schneidet und diese in einem Porzellan- oder Glasgefäße mit kaltem Wasser übergießt, welches in Zeiträumen von etwa je einer Stunde vier- bis fünfmal gewechselt wird. Dieses vorläufige Auswässern der Fischblase ist notwendig, um den schwachen Fischgeruch, welcher gewöhnlich der Blase anhaftet, zu entfernen. Die ausgewässerte Blase wird sodann mit einer Flüssigkeit übergossen, welche aus einem Teile sehr starken Spiritus und zehn Teilen Wasser besteht. In dieser quillt die Blase zu einer farblosen dicksalzigen Masse auf, in welcher nur noch weißliche Flöckchen, aus nicht oder nur teilweise gequollener Blase bestehend, schweben. Man verdünnt die dicke Masse mit so viel von der erwähnten Flüssigkeit, daß sie eine sirupartige Beschaffenheit annimmt, und preßt sie durch ein feines Leinentuch in ein anderes Gefäß; die Flöckchen bleiben dann in dem Tuche zurück, während der durchgepreßte Teil klar ist und wie frisches Hühnereiweiß aussieht. Die so zubereitete Hausenblase kann nun als Klärmittel verwendet werden. Die entsprechende Menge des Schönungsmittels, soll per Hektoliter 4—10 g Hausenblase (trocken gerechnet) sein, und muß man gleichzeitig eine Auflösung von Tannin benutzen, um die Hausenblase zur Ausscheidung zu bringen. Um die Schönung mit der gequollenen Hausenblase im großen, z. B. im Fasse, auszuführen, gießt man die erforderliche Menge desselben in ein geeignetes Gefäß, mischt mit einem Teile der zu klärenden Flüssigkeit, gießt in das Faß und fügt die Tanninlösung zu, worauf man das Faß, welches gegen Erschütterung geschützt sein muß, eine Zeit lang liegen läßt. Der Inhalt wird dann geprüft, ob er genügend blank geworden ist; wenn dies der Fall, zieht man die geklärte oder geschönte Flüssigkeit von dem zu Boden gesunkenen Niederschlage ab. Nur gequollene Hausenblase wirkt in der eben geschilderten Weise. Bei der Klärung von Wein kann man dem verdünnten Weingeist, welchen man auf die Hausenblase gießt, per Liter noch 1—2 g Weinsäure zufügen, indem hierdurch die Quellung der Hausenblase beschleunigt wird. Wenn man die Hausenblase, nachdem sie gequollen ist, mit der Flüssigkeit zum Kochen erwärmt, so löst sie sich vollständig auf und geht in Leim über. Da dieser Leim bei der Klärung gerade so wirkt wie jeder andere Leim, so ist die Anwendung der gekochten Hausenblase aus dem Grunde nicht zu empfehlen, weil man Leimlösungen auf viel billigere Art erhalten kann, als durch Kochen von Hausenblase. Die Haut des Stachelrochens (Raja clavata), verhält sich in ähnlicher Weise wie die Hausenblase; sie quillt bei längerer Behandlung mit Wasser stark auf und kann in diesem Zustande als Klärmittel dienen.

Eine weitere Gruppe von Schönungsmitteln sind die Leimarten, welche im Handel unter dem Namen „Gelatine" vorkommen und, wie hier bemerkt werden mag, zu ziemlich hohen Preisen verkauft werden. Die weißen oder gelben „Klärpulver" sind nichts anderes als fein gepulverter reiner Leim. An Stelle der sehr teueren Klärgelatine läßt sich mit dem gleichen Erfolge jede hellfarbige geruchlose Leimsorte verwenden. Eine solche Sorte ist z. B. der feine Vergolderleim, den man auf folgende Art in ein ausgezeichnet wirkendes Klärmittel verwandeln kann: Man legt die Leimtafeln in ein Haarsieb und stellt letzteres in ein Gefäß mit kaltem Wasser, in welchem der Leim eine Stunde bleibt, worauf das Wasser gewechselt und durch neues ersetzt wird. Wenn man auf diese Weise den Leim 4—5mal behandelt, so werden durch das Wasser die dem Leime anhaftenden fremden Stoffe extrahiert, und hinterbleibt reiner, stark gequollener Leim. Man erhitzt ihn, nachdem er in ein innen emaillirtes Eisengefäß gebracht wurde, unter Zusatz von etwas Wasser und unter stetem Umrühren ganz gelinde. Der Leim schmilzt bald zu einer klaren Lösung, welche, nachdem sie abgekühlt und noch mit Wasser entsprechend verdünnt wurde, zum Klären verwendet werden kann. Gelatinen werden genau auf dieselbe Art zubereitet; man läßt sie in Wasser quellen und schmilzt die gequollene Masse sehr vorsichtig. Wenn man eine Leimlösung mit einer Gerbstofflösung zusammenbringt, so verbinden sich beide Körper zu einer unlöslichen voluminösen Masse, welche in der Flüssigkeit langsam zu Boden sinkt, und beruht auf der Bildung dieser Verbindung die Anwendung des Leimes, resp. der Gelatine als Klärmittel. Eiweiß liefert mit Gerbstoff eine unlösliche Verbindung und kann infolge dessen ebenfalls als Klärmittel verwendet werden. Das Eiweiß, wie es aus dem Ei kommt, ist in dünne farblose Häute eingeschlossen, und müssen diese zerrissen werden, um das Eiweiß verwenden zu können. Dies geschieht dadurch, daß man das Eiweiß zu sogenanntem Schnee schlägt und letzteren so lange stehen läßt, bis er wieder zerflossen ist, worauf man die Eiweißlösuug durch Abseihen von den Zellhäuten trennt und die Lösung in ähnlicher Weise verwendet, wie eine Leimlösung. Milch enthält Caseïn oder Käsestoff, und kommt letzterem auch die Eigenschaft zu, mit Tannin eine unlösliche Verbindung einzugehen, was wieder die Anwendbarkeit der Milch als Klärmittel bedingt. Man sollte aber Milch nie zum Klären anwenden, weil mit Ausnahme des gerinnenden Käsestoffes, welcher sich abscheidet, alle anderen in der Milch enthaltenen Körper (Milchzucker, Salze u. s. w.) in der geklärten Flüssigkeit gelöst bleiben. Aus demselben Grunde ist von der Anwendung des Blutes als Klärmittel abzuraten. Viele teuere, braune und rote Klärpulver bestehen aber aus nichts anderem als getrocknetem und fein zerriebenem Blute. Von den erwähnten Schönungsmitteln ist der wohlgereinigten Fischblase, einerlei ob diese vom Hausen oder von anderen Fischen stammt, der Vorzug zu geben. Ebenso günstig

wirkt in der Regel Eiweiſs, und ist der Bequemlichkeit in der Handhabung wegen besonders das getrocknete Eiweiſs zu empfehlen. Auch reine Gelatine läſst sich vielfach verwenden. (Rundschau, Leitmeritz; Pol. Not. **40.** 297—300.)

Ätzen auf Kupfer und Stahl. Eine gute Ätzflüssigkeit für Kupfer bereitet man nach dem „Techniker" aus 10 Tln. rauchender 40prozentiger Salzsäure, verdünnt mit 70 Tln. Wasser und setzt eine Lösung von 2 Tln. chlorsaurem Kali in 20 Tln. Wasser hinzu. Hierdureh erhält man eine Lösung, die disponibles Chlor in bedeutender Menge enthält. Um schwächere Partien zu ätzen, verdünnt man diese Lösung mit 100—200 Tln. Wasser. Eine kräftige Ätzflüssigkeit für Stahl wird bereitet aus 2 Tln. Jod und 5 Tln. Jodkalium, in 40 Tln. Wasser gelöst. Um schwächere Linien zu ätzen, verdünnt man diese Flüssigkeit mit noch 40 Tln. Wasser. Die bereits gebrauchte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Kali versetzt, abfiltriert und durch Zusatz von Chlorwasser wieder wirksam. Als Ätzgrund für Kupfer wird empfohlen: 4 Tle. weiches Wachs, 4 Tle. Asphalt, 1 Tl. schwarzes Pech und 1 Tl. Burgunder Pech, oder: 2 Tle. weiſses Wachs, 2 Tle. Asphalt, 1 Tl. schwarzes Pech und 1 Tl. Burgunder Pech. (Techniker; Pol. Not. **40.** 309.)

Die Boraxlager in Kalifornien und Nevada. Ein groſser Teil von Kalifornien ist eine Silber- und Boraxgegend; ähnlich ist es in Nevada. Die Distrikte Mono, Jugo und San Bernardino mit einem Teil von San Diego sind die Hauptfundorte, obwohl eine bemerkenswerte Reihe von Boraxlagern sich durch Nevada von Humboldt Sink bis Desert Wells und Fish Lake 140 Meilen südöstlich erstreckt. Die erste Entdeckung von Borax in Kalifornien wurde 1856 bei Red Bluff im nördlichen Teile des Staates gemacht. Die ersten erfolgreich in Betrieb gesetzten Lager aber waren diejenigen der Borax- und Hachinhama Seen in Lake County, 100 Meilen nördlich von San Franzisko. Gegenwärtig kommt die Hauptmenge von den ergiebigeren Lagern in den sandigen Ebenen um Death Valley und südöstlich von Pyramid Lake in Nevada. Die erste Boraxverladung fand im Jahre 1864 statt. Die Boraxkrystalle im Schlamm wurden mit Hilfe von Kasten von vier Fuſs im Quadrat entfernt, und häufig enthielt ein solcher Raum nahe an 1000 Pfund. In der tiefsten Schlammschicht verschwanden die kleinen Krystalle, während solche von sieben Zoll Länge und vier Zoll Breite gefunden wurden, welche nur gelöst und umkrystallisiert zu werden brauchten. Um 1868 hörte der Betrieb am Boraxsee auf, wurde aber bei Hachinhama bis 1873 fortgesetzt, dort wurden jährlich 250 000 Pfund gewonnen. 1866 wurde der noch vorhandene Borax auf 54 000 000 Pfund geschätzt. In St. Bernardino findet sich der Borax in vielen Formen, als natürlicher Borax oder Tinkal, als Borsäure, als Ulexit oder borsaurer Kalk etc. Die auffallendste aller dieser Formen sind die seidenartigen, zusammendrückbaren weiſsen Bälle von Ulexit. Der rohe Borax der kalifornischen Küste ist gewöhnlich von hohem Gehalte; um Arbeiten und Kosten des Transports zu sparen, wird er vielfach nur entwässert und auf Boraxglas verarbeitet. Teel's Marsh in Nevada ist das reichste Boraxgebiet der Küste des stillen Oceans; sein Lager hat zehn Quadratmeilen Oberfläche. (Exporteur; Pol. Not. **40.** 311.)

Darstellung von Thonerde, von G. ROSENTHAL. Der Vf. hat gefunden, daſs Aluminiumsulfat beim Eindampfen mit Chlormagnesiumlösung schwefelsaures Magnesium und Salzsäure liefert: $Al_2(SO_4)_3 + 3MgCl_2 + 3H_2O = Al_2O_3 + 3MgSO_4 + 6HCl$. Hat die Entwicklung der Salzsäure aufgehört, so mischt man die zurückbleibende Masse mit wenig Ätzkalk und leitet überhitzten Wasserdampf bei etwa 300° hindurch. Nach dem Auslaugen des schwefelsauren Magnesiums bleibt Thonerde zurück, gleichzeitig aber auch alles Eisen als Oxyd. Da Eisenoxyd ein viel höheres spezifisches Gewicht als Thonerde hat, so läſst sich die Trennung durch Schlemmen bewerkstelligen. Wenn man das Eisen vor der Behandlung mit Chlormagnesium in das Oxyduloxydsalz übergeführt hat, so kann man es nachher auch durch einen Magnet oder Elektromagnet von der Thonerde trennen.

Von der Zersetzbarkeit des Carnellits durch schwefelsaure Thonerde ist bisher technisch keine Anwendung gemacht worden, und dieselbe wäre auch nicht von Bedeutung, wenn nicht die daraus sich ergebenden Lösungen bei der Darstellung von Thonerde und Salzsäure nutzbar zu machen wären. Laugen, welche schon viel Chlormagnesium und wenig Chlorkalium enthalten, die also für die ökonomische Darstellung von Kalisalzen nicht mehr verwendbar sind, können von Chlorkalium befreit werden, wenn man sie mit einer heiſsen konzentrierten Lösung von schwefelsaurer Thonerde versetzt, oder auch letztere in fester Form einträgt und bis zur Lösung zum Kochen erhitzt. Es bildet sich alsdann Kalialaun, welcher auskrystallisiert, und die Lauge enthält nun hauptsächlich Chlormagnesium und etwas Chloraluminium, das aber die nachfolgende Verwendung des Chlormagnesiums zu dem beschriebenen Verfahren nicht beeinträchtigt. (D. P.; Polyt. Journ. **257.** 539.)

Darstellung von Ferrocyanverbindungen, von A. STERNBERG. Die Rhodangruppe CNS giebt ihren Schwefel leicht an ein Metall ab, wenn sie gleichzeitig Ferrocyanverbindungen

bilden kann. Man bringt das zu verarbeitende Rhodansalz in wässeriger Lösung gemengt mit dem doppelten Gewichte der zur Bildung von Schwefeleisen als nötig berechneten Eisenfeile, sowie mit der doppelten Menge des zur Bildung von Ferrocyan notwendigen frisch gefällten Eisenoxydulhydrates in einen womöglich mit Rührwerk versehenen Druckkessel. Derselbe wird verschlossen und unter zeitweiligem Umrühren einer Temperatur von 110—120° ausgesetzt. Je konzentrierter die Lösung des Rhodansalzes ist, desto schneller geht die Reaktion vor sich. Nach zwölf Stunden sind etwa 80 p. c. des Rhodansalzes in Berlinerblau und Ferrocyansalz übergegangen.

Die wässerige Lösung, in welcher noch etwa 10 p. c. Rhodan- und Ferrocyansalz enthalten sind, wird abfiltriert und tritt bei einer neuen Verarbeitung von Rhodansalz als Lösungsmittel an Stelle des Wassers, um so noch einmal verarbeitet zu werden. Die nach dem Filtrieren zurückgebliebene Masse, welche aus einem Gemenge von Eisen, Eisenoxydverbindungen, Schwefeleisen und Berlinerblau besteht, ist in ihrer Zusammensetzung einer in bezug auf Berlinerblau sehr hochprozentigen ausgenutzten Gasreinigungsmasse gleich.

Gasreinigungsmasse kann man mit etwas Eisenfeile mengen und mit einer wässerigen Lösung von Eisenvitriol begießen. Beim Ausbreiten und Umschaufeln an der Luft findet dann die Umsetzung des Rhodansalzes und des Eisenvitriols in schwefelsaures Salz und Berlinerblau statt und ist in einigen Tagen vollendet. Hat man Gasreinigungsmasse so behandelt, so kann dieselbe wieder zur Gasreinigung benutzt und das Verfahren so oft wiederholt werden, bis der Gehalt an Berlinerblau genügt, um die Masse nach den bekannten Verfahren auf Ferrocyanverbindungen zu verarbeiten.

Erhitzt man ferner Rhodansalzlösungen mit sehr fein verteiltem Eisen mehrere Stunden auf 120—140°, so geht ein großer Teil der Rhodanverbindungen in unlösliche Cyaneisenverbindungen über. Nachdem die unveränderte Rhodansalzlösung abfiltriert ist, wird der Niederschlag, welcher aus Eisen, Schwefeleisen und Cyaneisen besteht, mit Potasche gekocht. Das Cyaneisen wird dadurch in Blutlaugensalz übergeführt und abfiltriert. (D. P.; Pol. Journ. **257**. 539—40.)

Feuerlöschgranaten, von EWALD GEISSLER. a) HAYWARD's *Original-Feuer-Lösch-Hand-Granaten*. Eine kugelige Flasche aus schwach grünem Glas, welche samt Inhalt 1120 g wiegt, das Gewicht des letzteren, welcher eine gelbliche, schwach trübe Flüssigkeit darstellt, beträgt 750 g. Die Flüssigkeit ist eine wässerige Lösung, welche 15,7 p. c. $CaCl_2$, 5,6 p. c. $MgCl_2$ neben den gewöhnlichen Verunreinigungen dieser Salze enthält. — b) HARDEN's *Feuerlösch-Granate*. Eine nicht ganz kugelige Flasche von blauem Glase. Gesamtgewicht 900 g, Inhaltsgewicht 555 g. Der Inhalt, eine gelbliche, schwach trübe Flüssigkeit, ist eine wässerige Lösung von 19,46 p. c. NaCl und 8,88 p. c. NH_4Cl. — c) SCHÖNBERG's *Feuertod (Feuerlöschflasche)*. Eine kugelige Flasche von halbweißem Glase. Gesamtgewicht 700 g, Inhaltsgewicht 440 g. Die schwach trübe, fast farblose Flüssigkeit enthält 1,66 p. c. Na_2CO_3, 6,43 p. c. NaCl gelöst in Wasser. (Pharm. C.-H. **26**. 447).

Inhalt: Berthelot, Neutralisation der aromatischen Säuren 850. — Versch. Phenole 851. — Thermochem. Studien über die aromatische Reihe 852. — Boraxlager in Kalifornien und Nevada 853. — Convert, A., Asbestfilter 850. — Ditte, A., Vanadin und Vanadinsäure 859. — Dubosque, Th. und A., Franzesaccharimeter für weißes Licht 849. — Gay, J., Absorption von Stickoxyd durch Ferrosalze 859. — Geisler, E., Feuerlöschgranaten 864. — Henry, L., Polymerie der Metalloxyde 855. — Hensgen, C., Verbindungen des Manganoxyduls mit Chromsäure 859. — Klärmittel für Flüssigkeiten 861. — Kupfer und Stahl zu ätzen 863. — Raupenstrauch, G. A., Löslichkeit der Salze in Wasser 850. — Rosenthal, G., Darst. von Thonerde 863. — Schulze, R., Kohlensäureentwicklungsapparat 849. — Sternberg, A., Darst. von Ferrocyanverbindungen 863. — v. Wroblewski, S., Trennung der flüssigen atmosphärischen Luft in zwei Schichten 858.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraße 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 10 erscheint binnen kurzem.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Hierzu eine litterarische Beilage von der Verlagsbuchhandlung **Julius Springer** in Berlin.

№ 47. **Chemisches Central-Blatt.** 25. November 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

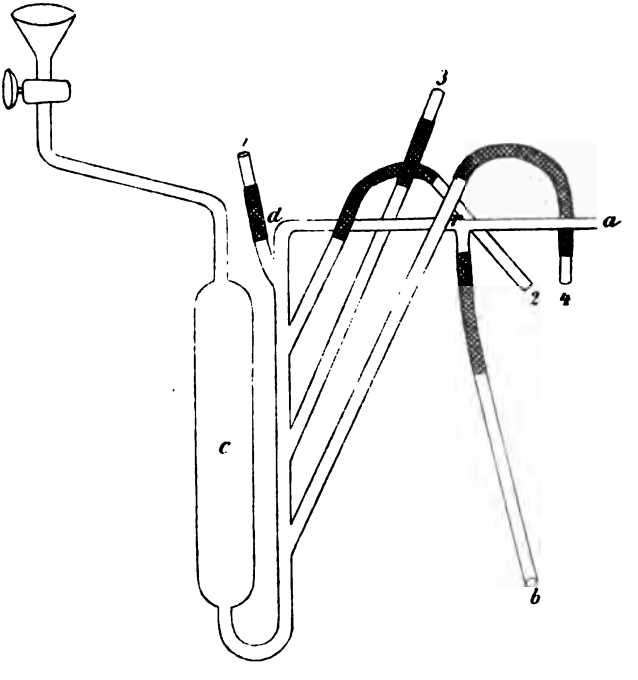
REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Thermoregulator von Richard Schulze.

Der in nebenstehender Figur dargestellte Thermoregulator besitzt den nicht zu unterschätzenden Vorzug, die Temperatur eines Wasserbades in verschiedenen Intervallen mit Leichtigkeit konstant erhalten zu können. Zu diesem Zwecke bringt man zunächst in das Luftthermometergefäfs *c* etwas Quecksilber und senkt das Ganze in ein Wasserbad. Durch *a* leitet man einen Gasstrom ein, der sich bei *r* so teilt, dafs ein Teil die Röhre *rb*, ein anderer die Röhre *rd* passiert. Ersterer führt zum Nebenbrenner, dessen Röhre so gebogen ist, dafs seine feine Mündung sich über einem ISERLOHN'er Brenner, der als Hauptbrenner funktioniert, befindet; letzterer geht durch eine der Röhren 1—4 zum Hauptbrenner. Jenachdem eine höhere oder niedrigere Temperatur zu erzielen ist, verbindet man den Hauptbrenner mit einer der Röhren 1—4 und verschliefst die drei anderen mittels eines mit einem Glasstöpsel versehenen Kautschukschlauches. Das in das Gefäfs *c* einzubringende Quantum Quecksilber richtet sich selbstverständlich nach den Dimensionen des Apparates und läfst sich durch Ausprobieren leicht feststellen.



Leipzig, Oktober 1885.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

James Moser, *Elektrische und thermische Eigenschaften von Salzlösungen. 1. Neue Methode zur Bestimmung der Überführungszahl.* Im Jahre 1877, als Vf. diese Untersuchungen begann, waren daselbst unbekannt die reinen Konzentrationsströme, d. h. Ströme ohne chemische Differenzen nach dem Schema:

$$Zn, \text{ verdünntes } ZnSO_4, \text{ konzentriertes } ZnSO_4, Zn.$$

Obwohl schon BUCHHOLZ 1804 solche Ströme beobachtet hatte, mußte Vf. sie dennoch damals neu auffinden. Es lag ihm nämlich daran, einen galvanischen Strom herzustellen, bei welchem alle chemischen Ursachen eliminiert und nur die physikalischen beibehalten waren. Durch des Vf.s Untersuchungen und Messungen lernte HELMHOLTZ diese Ströme kennen. Dieser stellte für ihre Erklärung eine Theorie auf, die er einige Wochen nach des Vf.s erster Mitteilung der Berliner Akademie übergab, am 26. November 1877. Diese Theorie nennt Vf. Theorie Nr. I. Sie stellt eine Beziehung her zwischen

1. den vom Vf. beobachteten elektromotorischen Kräften,
2. den Dampfspannungen der betreffenden Salzlösungen,
3. den Überführungszahlen der Ionen,

so daß, wenn zwei dieser drei Größen beobachtet sind, die dritte berechnet werden kann.

Es lag also damals Ende 1877 die Frage vor, ob diese Theorie richtig ist. Vf. wollte sie beantworten und hatte zu dem Zwecke die noch unbekannten Dampfspannungen der in betracht kommenden Salzlösungen bei 20° C. zu ermitteln. Er mußte einen besonderen Apparat zur Messung derselben konstruieren. Das Resultat war, daß die Theorie Nr. I in der That geeignet erschien, die zuvor experimentell gefundenen Ströme zu erklären.

HELMHOLTZ legte 1878 die Beschreibung des Apparates und das Resultat der Messungen der Berliner Akademie vor. Er ging in seinem Interesse für diese elektromotorischen Kräfte noch weiter und entwarf 1882 eine neue Theorie Nr. II. Bei dieser ist durch Anwendung von Ketten mit Quecksilbersalz die Überführung experimentell eliminiert und nur noch eine Beziehung hergestellt zwischen

1. den durch Konzentrationsunterschiede bedingten electromotorischen Kräften und
2. den Dampfspannungen.

HELMHOLTZ bestimmte durch eine Beobachtungsreihe eine elektromotorische Kraft und fand den experimentell ermittelten Wert in Übereinstimmung mit demjenigen, welchen er aus den vom Vf. gemessenen Dampfspannungen berechnet hatte.

Neuerdings, in Wien, hat sich Vf. die Frage vorgelegt: Sind beide Theorien von HELMHOLTZ richtig? Sind sie beide miteinander verträglich?

Als er die Voraussetzung machte, daß beide richtig seien, ergab sich als theoretische Folgerung, die Überführungszahl als der Quotient zweier elektromotorischer Kräfte. Theoretisch müßte sein die Überführungszahl $= \frac{\text{Kraft mit Überführung}}{\text{Kraft ohne Überführung}}$.

Mit der Ausarbeitung einer umfassenden Reihe von Messungen an Konzentrationsströmen schon seit Ende vorigen Jahres wiederum beschäftigt, teilt Vf. zunächst zur zwei Zahlen mit.

Zinkchlorid. Zwei Lösungen, $ZnCl_2 + 100H_2O$ und $ZnCl_2 + 750H_2O$, ergaben in der gewöhnlichen Konzentrationskette für die Kraft mit Überführung = 0,0365 Daniell. Wurde mit der einen und mit der anderen der beiden Lösungen je ein Calomelelement gebildet und diese beiden Elemente einander opponiert, so fand man die Kraft ohne Überführung = 0,0516 Daniell. Nach der Theorie ist die Überführungszahl der Quotient beider Zahlen 0,71. Das stimmt sehr gut mit HITTORF's Angabe, welcher in verdünnten Zinkchloridlösungen 0,70 beobachtete.

Zinksulfat. Zwischen zwei Lösungen, $ZnSO_4 + 100H_2O$ und $ZnSO_4 + 800H_2O$ fand Vf. die Kraft mit Überführung = 0,0146 Daniell, und unter Anwendung zweier Elemente, die analog den oben erwähnten Mercurosulfat enthielten, die Kraft ohne Überführung = 0,0227 Daniell. Demnach ist die Überführungszahl theoretisch 0,64; während HITTORF in verdünnten Lösungen 0,636 beobachtete und F. KOHLRAUSCH 0,65 angiebt. Auch hier ist also sehr gute Übereinstimmung vorhanden.

Somit ist

1. eine neue Methode zur Bestimmung der Überführungszahl gegeben,
2. die Richtigkeit der ersten,

3. ebenso der zweiten Theorie von HELMHOLTZ und die Verträglichkeit beider experimentell nachgewiesen.

2. Die Elektroneutralität von Salzlösungen. Schaltet man zwischen zwei Zinkelektroden eine Zinkchlorid- und eine -sulfatlösung, welche durch einen Heber, gefüllt mit einer derselben, verbunden sind, so entsteht im allgemeinen ein Strom. Allein, wenn eine Sulfatlösung gegeben ist, so konnte Vf. immer die Konzentration der Chloridlösung so wählen, daſs Stromlosigkeit eintrat. Fügte er jetzt ein Minimum von Wasser zur einen oder der anderen Lösung, so entstand ein Strom. Und zwar setzte er das Wasser zum Sulfat, so löste sich Zink von der Elektrode im Sulfat und schied sich ab aus dem Chlorid. Wurde das Chlorid verdünnt, so trat die umgekehrte Stromesrichtung ein. Das Sulfat kann ebenso auch durch das Nitrat im elektrischen Gleichgewichte gehalten werden. Ebenso auch Chlorid und Nitrat miteinander.

3. Ein Gegensatz zwischen thermischer und elektrischer Wirkung. Von theoretischer Wichtigkeit ist der experimentelle Nachweis, daſs die elektromotorischen Kräfte der Konzentrationsströme nicht den Wärmewirkungen beim Verdünnen entsprechen. Dieser Nachweis kann leicht mit Hilfe des Bleinitrates geführt werden. Denn während nach des Vf. Beobachtungen das elektrische Verhalten seiner Lösungen sich dem des Zinksulfats und -chlorids anschlieſst, ist das thermische Verhalten nach JULIUS THOMSEN'S Beobachtungen entgegengesetzt. Beim Verdünnen der Zinksalze trat Erwärmung, beim Verdünnen des Bleinitrates Abkühlung ein. Trotz dieses thermischen Gegensatzes sind, wie gesagt, die elektrischen Konzentrationsströme dem Sinne nach in Übereinstimmung. (Monh. f. Chem. **6**. 734—38. Ende Oktober. [16. Juli.] Wien.)

Ad. Renard, *Über die Elektrolyse der Salze.* Wenn man durch verschiedene Salzlösungen, welche äquivalente Mengen Metall enthalten, ein und denselben elektrischen Strom leitet und die Konzentration variiert, so erhält man im allgemeinen kein einfaches Verhältnis zwischen den Mengen der gefällten Metalle. Dies ist, wie der Vf. gezeigt hat, nicht mehr so, sobald man die Salzlösungen hinreichend verdünnt nimmt. Die Versuche wurden mit Lösungen ausgeführt, welche in 100 Tln. äquivalente Metallmengen enthielten, die zwischen $\frac{1}{10000}$ und $\frac{1024}{10000}$ schwankten. Um den Einfluſs, welchen die Veränderung der Zusammensetzung des Bades übt, zu beseitigen, wendete man immer 1 l Flüssigkeit an. Die Versuche wurden mit Kupfersulfat, Kupferchlorid, Zinksulfat, Zinknitrat, Kadmiumsulfat, Kadmiumchlorid und Salpetersäure ausgeführt. Die Resultate sind in folgende Schluſsfolgerungen zusammenzufassen.

1. In hinreichend verdünnten Lösungen ist die Menge des gefällten Metalls proportional der Konzentration der Flüssigkeit.

2. Die ausgeschiedenen Metallmengen stehen im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte.

3. Da nach dem Gesetz von FARADAY die gefällte Metallmenge proportional der Stromstärke ist, so ist die Leitungsfähigkeit von Lösungen, welche äquivalente Metallmengen enthalten, die gleiche, wie BOUTY auf direktem Wege gezeigt hat. (C. r. **101**. 747—49 [19.*] Oktober.)

G. A. Ziegeler, *Verbesserung an der gewöhnlichen Spritzflasche.* Statt der von SÖLLSCHER (Ber. Chem. Ges. **17**. 7) empfohlenen Einrichtung zur Verhütung des Spritzens beim Einblasen bringt der Vf. etwa 10—15 mm von der Spritzöffnung eine Verengerung des Rohres durch teilweises Ausziehen und Zusammenlassen desselben an, so daſs die Hemmung des ausflieſsenden Wassers hier und nicht an der Spitze selbst geschieht. Die SÖLLSCHER'sche Einrichtung hat den Nachteil, daſs die umgekehrte Spritzflasche nicht gleichzeitig als Ausgieſsflasche gebraucht werden kann, da das Ventil das Eintreten von Luft, also auch das Austreten von Wasser verhindert; auſserdem empfiehlt der Vf. das Überschieben eines kurzen Kautschukstückes über das Einblasende, welches mehrere Vorteile gewährt. (Pharm. C. H. **26**. 467—68. Stralsund.)

2. Allgemeine Chemie.

J. A. Groshans, *Über die spezifischen Gewichte wasserhaltiger Krystalle, welche analoge Formeln und gleiche Moleküle Wasser besitzen.* (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas. **4**. 236—47. Oktober. [Juli.] Scheveningen.)

J. A. Groshans, *Über die Siedepunkte.* (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas. **4**. 153. 248 und 258—60. Oktober. [September] Scheveningen.)

A. C. Oudemans, *Über die Dichte, den Ausdehnungskoeffizienten und die Brechungsexponenten des Äthyläthers.* Der Vf. hat für den Äther Ausdehnungskoeffizienten und Brechungsexponenten bestimmt.

Den ersteren aus Dichtemessungen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 38°. Er bediente sich des REGNAULT'schen Pyknometers, das aus einem längeren und einem kürzeren cylindrischen Teile besteht, die durch ein Kapillarrohr mit einer Marke verbunden sind; den oberen Teil verschloſs er nicht, wie es gewöhnlich geschieht, durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel, da an diesem vorbei stets eine Diffusion der Dämpfe stattfindet, sondern durch einen mit einem Kautschukschlauch überzogenen Glasstab.

Aus einer Reihe von Versuchen leitet er folgende Werte der Konstanten für die Interpolationsformel $V_t = V_0 (1 + at + bt^2 + ct^3 + dt^4)$ (bei OUDEMANS ist d stets = 0), die wir zusammen mit den entsprechenden Werten, wie sie von MUNCKE, PIERRE und KOPP gefunden wurden, mitteilen:

OUDEMANS:

$$V_t = V_0 (1 + 0{,}001\,504\,55\,t + 0{,}000\,004\,136\,t^2 + 0{,}000\,000\,0169\,t^3)$$
$$V_t = V_0 (1 + 0{,}001\,497\,3\,t + 0{,}000\,003\,8\,t^2 + 0{,}000\,000\,075\,t^3),$$
$$V_t = V_0 (1 + 0{,}001\,443\,2\,t + 0{.}000\,008\,02\,t^2 + 0{,}000\,000\,064\,t^3),$$
$$V_t = V_0 (1 + 0{,}001\,483\,t + 0{,}000\,005\,24\,t^2 + 0{,}000\,000\,014\,4\,t^3),$$
$$V_t = V_0 (1 + 0{,}001\,500\,2\,t + 0{,}000\,003\,92\,t^2 + 0{,}000\,000\,001\,13\,t^3),$$
$$V_t = V_0 (1 + 0{,}001\,464\,4\,t + 0{,}000\,005\,781\,t^2 + 0{,}000\,000\,023\,3\,t^3).$$

MUNCKE:

$$V_t = V_0 (1 + 0{,}001\,502\,68\,t + 0{,}000\,002\,552\,14\,t^2 - 0{,}000\,000\,157\,83\,t^3 + 0{,}000\,000\,004\,166\,t^4).$$

PIERRE:

$$1 + \Delta t = 1 + 0{,}001\,532\,5 + 0{,}000\,002\,36\,t^2 + 0{,}000\,000\,04\,t^3.$$

KOPP:

$$1.\ V_t = V_0 (1 + 0{,}001\,447\,t + 0{,}000\,006\,67\,t^2 - 0{,}000\,000\,039\,t^3),$$
$$2.\ V_t = V_0 (1 + 0{,}001\,513\,t + 0{,}000\,003\,56\,t^2 + 0{,}000\,000\,093\,t^3),$$

Die Zahlen von OUDEMANS stimmen gut mit denen von KOPP überein, nicht aber mit denen von MUNCKE und PIERRE.

Für die Dichte von aldehydfreiem Äther fand der Vf. $d_0 = 0{,}73590$.

Die auf Luft bezogenen Brechungsexponenten bei den Temperaturen t enthält die Tabelle.

t	K_α	Li_α	H_α	Na_α	Cn_β	Tl_α	H_β	Sr_δ	H_γ	H_δ
0° C.	1,3604	1,3622	1,3629	1,3644	1,3656	1,3664	1,3690	1,3705	1,3729	1,3
5 „	1,3575	1,3593	1,3600	1,3614	1,3626	1,3634	1,3660	1,3675	1,3699	1,3
10 „	1,3545	1,3563	1,3570	1,3585	1,3597	1,3605	1,3631	1,3645	1,3668	1,3
15 „	1,3516	1,3534	1,3541	1,3555	1,3567	1,3575	1,3601	1,3615	1,3638	1,3
20 „	1,3486	1,3504	1,3511	1,3525	1,3537	1,3545	1,3571	1,3585	1,3608	1,3
25 „	1,3457	1,3575	1,3481	1,3495	1,3507	1,3515	1,3541	1,3555	1,3578	1,3
30 „	1,3427	1,3445	1,3451	1,3466	1,3478	1,3486	1,3512	1,3525	1,3547	1,3
35 „	1,3398	1,3416	1,3422	1,3437	1,3448	1,3456	1,3482	1,3495	1,3517	1,3

Die auf den luftleeren Raum bezogenen Werte sind um 0,0004 höher.

Eine Vergleichung der Gröſsen:

$$\frac{(n^2-1)}{d},\ \frac{n-1}{d},\ \frac{n^2-1}{n^2+1}\cdot\frac{1}{d}$$

zeigt, daſs für den Äther die zwei letzten Ausdrücke bei steigender Temperatur nahezu konstant bleiben. (Versl. en Meededel kgl. Ak. van Wetensch. Amsterdam [3.] **1.** 426–[illegible]. Beibl. **9.** 618—620.)

Th. Thomsen, *Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in wässerigen Lösungen* (Journ. prakt. Chem. **32.** 211—30. Ende August. Gjelsted.)

D. Amato, *Einfluſs des Lichtes auf die chemischen Reaktionen.* Bei diesen Untersuchungen ist der Vf. zu Resultaten gekommen, welche zeigen, daſs die Zersetzungen, die man gewöhnlich dem Lichte allein zuschreibt, entweder durch den gleichzeitigen Einfluſs des Lichtes und der Wärme oder auch durch letztere allein bewirkt werden.

I. *Zersetzung des flüssigen Phosphorwasserstoffes.* Diese Zersetzung wird gewöhnlich dem Lichte zugeschrieben. Der Vf. zeigt:

1. Dafs man den Körper dem direkten Sonnenlichte bei 10° aussetzen kann, ohne dafs er eine Spur von Zersetzung erleidet.

2. Dafs dieses Phosphid über Wasser bei 10—12° gesammelt, sich in festen Phosphor und Phorphorsäure zerlegt, und zwar durch den Einfluſs des im Wasser gelösten Sauerstoffes und durch die Wirkung des Lichtes.

3. Dafs die Sonnenwärme allein, ohne Licht auch ohne Einwirkung ist.

II. *Einwirkung des Lichtes auf Chlorknallgas.* Man kann dieses Gasgemenge ohne Gefahr der Explosion bei 12° dem Sonnenlichte aussetzen; es bildet sich keine Spur von Chlorwasserstoff.

2. Die Sonnenwärme allein (29°) vermag die Verbindung der beiden Gase ebenfalls nicht zu bewirken.

III. *Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber.* Das Licht oder die Wärme allein wirken auf Chlorsilber nicht ein; es ist vielmehr das Zusammenwirken beider nötig. Es läfst sich leicht konstatieren, dafs an einem Wintertage bei heiterem Himmel und starker Kälte das Chlorsilber weit langsamer geschwärzt wird als im zerstreuten Tageslichte.

IV. *Einwirkung des Lichtes auf die Fehling'sche Lösung.* Das Licht allein wirkt auf dieses Reagenz nicht; die Zersetzung wird durch organischen Staub bewirkt, ohne welchen sich die Flüssigkeit unverändert aufbewahren läfst, selbst wenn man sie in das volle Licht stellt. (Gazetta Chimica italiana **14**. 57.)

4. Organische Chemie.

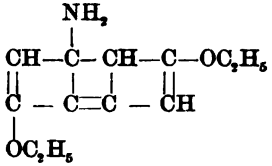
Canzoneri und **Spica**, *Über die Einwirkung von Zinkchlorid auf Acetessigäther und die Amide der Fettsäuren.* Wird Acetamid mit Acetessigäther und Chlorzink auf 120° erhitzt, so tritt unter Entwicklung von Kohlensäure eine Reaktion ein, wodurch in der Regel die Röhren zersprengt werden; die Vff. haben die Reaktion mit Formamid genauer studiert.

Man erhitzt zwölf Stunden lang 30 g Acetessigäther, 5 g Formamid und 30 g Chlorzink auf 100°. Beim Öffnen der Röhren entweichen Ströme von Kohlensäure. Man erschöpft mit Wasser, setzt Salzsäure hinzu und erschöpft hierauf mit Äther. Die saure Lösung, mit Kali versetzt, liefert ein Öl, welches man über Kaliumcarbonat trocknet und rektifiziert. Auf diese Weise kann man durch eine Reihe fraktionierter Destillationen eine Flüssigkeit von charakteristischem, ziemlich angenehmem Geruch isolieren, welche bei 260—265° siedet und aus *Lutidinmonocarbonsäureäther*, $C_5H_3(CO.OC_2H_5)N(CH_3)_2$ besteht. Wahrscheinlich bildet sich zuerst der Dicarbonsäureäther, welcher sich dann in Kohlensäure und Monocarbonsäureäther spaltet. Dieser wird durch alkoholisches Kali unter Bildung der Säure $C_5H_3(CO_2H)N(CH_3)_2$ verseift, deren Chlorhydrat in bei 200° schmelzenden, in Wasser leicht löslichen, in Alkohol wenig löslichen Rhomboedern krystallisiert und 1 Mol. Krystallwasser enthält. Die Krystalle effloreszieren und verlieren im Vakuum über Schwefelsäure ihr Wasser. Das Chloroplatinat bildet lebhaft rote, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle.

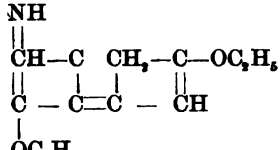
Neben diesem Lutidinmonocarbonsäureäther bildet sich noch ein basischer, bei 300° siedender Körper, welcher nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol feine, seideglänzende, bei 78—80° schmelzende Nadeln bildet, einen bittern Geschmack besitzt, in Wasser wenig löslich und in Alkohol und Äther leicht löslich ist. Sein Chloroplatinat bildet orangerote, in Wasser und Alkohol lösliche, bei 195—197° schmelzende Krystalle. Die Vff. nehmen an, dafs diese Base nach der Gleichung:

$$2C_6H_{10}O_3 + NH_3 - 4H_2O = C_{12}H_{15}NO_2$$

entsteht und geben ihr eine der folgenden Formeln:



oder



(Gazz. Chim. Ital. **14**. 448).

Bertoni und **Truffi**, *Über Ätherifikation durch Wechselzersetzung.* Die Vff. haben die Einwirkung von Amylnitrit auf Propyl- und Isobutylalkohol studiert. Indem sie die Produkte durch fraktionierte Destillation trennten, konnten sie die Grenzen der Ätherifikation bestimmen. Diese Grenze ist für Propylalkohol 52 p. c. und für Isobutylalkohol

37 p. c. Indem die Vff. diese Zahlen mit den früher (Gazz. Chim. Ital. 12. 435) für Methyl- und Äthylalkohol erhaltenen vergleichen, stellen sie eine Reihe Betrachtungen an, bezüglich deren auf das Original zu verweisen ist.

Die erhaltenen Alkylnitrite wurden langsam zu Schwefelsäure oder einem auf 0° abgekühlten Gemenge von Schwefelsäure und Glycerin gesetzt, wobei sie sich nicht zersetzten. Nach Verlauf einiger Tage setzte man Wasser hinzu, dekantierte die unlösliche Schicht, erschöpfte die saure Flüssigkeit mit Äther und destillierte sie mit überhitztem Wasserdampf; schliefslich machte man das Gemenge alkalisch und destillierte; es geht ein basischer Körper über, welcher der Pyridinreihe anzugehören scheint. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 23.)

J. W. James, *Darstellung von Äthylenchlorsulfocyanid und β-Chlorpropionsäure.* Vor einiger Zeit hat Vf. die Darstellung von Äthylenchlorsulfocyanid beschrieben, welches durch Digerieren von Äthylenchlorbromid mit der erforderlichen Menge Schwefelcyankalium und durch Destillation des nach Entfernen geringer Mengen von Äthylenrhodanid bleibenden Öls unter gewöhnlichem Druck gewonnen wurde. Eine weit bessere Ausbeute von Äthylenchlorsulfocyanid erhält man durch Vornahme dieser Destillation unter vermindertem Druck, wenn auch die plötzliche, gegen Ende der Operation eintretende Zersetzung nicht völlig vermieden werden kann. — Mittels eines im folgenden kurz beschriebenen Apparates kann das Öl, ohne durch Zersetzungsprodukte verunreinigt zu sein, aufgefangen werden.

Ein mit zwei Glashähnen versehenes **T**-Rohr dient zur Verbindung der Retorte und der Vorlage, und zwar werden mit letzteren die Enden des horizontalen Teiles des Rohres verbunden. Sobald sich der Inhalt der Retorte zu zersetzen beginnt, schliefst man den zwischen Rohr und Vorlage angebrachten Hahn, öffnet aber den im vertikalen Teil des Rohres befindlichen, um die Zersetzungsprodukte entweichen zu lassen. — Bei Anwendung eines Druckes von 400 mm erhielt Vf. von 100 g Äthylenchlorbromid 35 g des Chlorsulfocyanids (etwa 42 p. c. der berechneten Ausbeute).

Das unter gewöhnlichem Druck destillierte Äthylenchlorsulfocyanid enthält kleine Mengen Äthylenrhodanid. Das wie oben dargestellte ist völlig rein; es eignet sich zur Gewinnung der reinen *β-Chloräthylsulfonsäure.* 100 g desselben wurden zu diesem Zweck mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert; die nach Entfernung letzterer bleibende Säure lieferte, nach dem Neutralisieren mit kohlensaurem Blei lediglich β-chloräthylsulfonsaures Blei; das zuerst auskrystallisierende Salz (schiefe rhombische Prismen) enthält zwei Mol. Wasser, das aus der Mutterlauge in Warzen abgeschiedene ist wasserfrei. Durch Behandeln des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff läfst sich nicht alles Blei entfernen, jedoch ist die Menge des gelösten so gering, dafs die Lösung der so erhaltenen β-Chloräthylsulfosäure ohne weiteres zur Gewinnung von Derivaten des Taurins dienen kann. Zur Bereitung der absolut reinen Säure mufs man deren Barytsalz darstellen und dieses mit Schwefelsäure zerlegen. (Journ. prakt. Chem. **31**. 411—12.)

J. W. James, *Über Derivate des Taurins. I. Teil. Einwirkung von primären, sekundären und tertiären Aminen auf die entsprechenden Salze der β-Chloräthylsulfonsäure.* Durch diese Reaktion hat der Vf. folgende Taurinderivate dargestellt: Äthyltaurin $C_2H_4(NHC_2H_5).SO_2OH$; Allyltaurin, $C_2H_4(NHC_3H_5).SO_2OH$; Phenyltaurin, $C_2H_4(NHC_6H_5).SO_2OH$; Dimethyltaurin, $C_2H_4[N(CH_3)_2].SO_2OH$; Diäthyltaurin, $C_2H_4[N(C_2H_5)_2].SO_2OH$; Methylphenyltaurin, $C_2H_4[N(CH_3)(C_6H_5)].SO_2OH$; Trimethyltaurin, $C_2H_4[N(CH_3)_3].SO_2OCH_3$ (?); Phenyltaurocyamin $C_2H_4[N(C_6H_5)(C(NH)NH_2)].SO_2OH$; Dimethyltaurocyamin $C_2H_4[N(CH_3)_2(CNNH_2)].SO_2OH + H_2O$. (Journ. prakt. Chem. **31**. 413—20.)

G. Pellizzari, *Über die Verbindungen des Ammoniaks mit Ammoniaksalzen.* Es existieren viele organische Körper von saurer Natur, welche eine gröfsere Ammoniakmenge fixieren können, als der Basizität der Säure entspricht. Diese Absorption findet bei gewöhnlicher Temperatur statt. Unterbricht man den Ammoniakstrom, so geben einige Körper das überschüssige Alkali wieder ab; bei anderen ist Erwärmen nötig. Im allgemeinen besitzen die übersättigten Verbindungen eine geringe Beständigkeit.

Der Vf. hat die Versuche von Blondeau (**65**. 44 und 997) über die Einwirkung des Ammoniaks auf Schiefsbaumwolle wiederholt. Im Widerspruch mit den Angaben des letzteren fand er, dafs die Fixation des Ammoniak ohne Elimination von Wasser stattfindet. Durch längere Einwirkung des Ammoniaks wird die Schiefsbaumwolle flüssig; man erhält einen braunen Sirup, welcher an der Luft Ammoniak abgiebt und erstarrt; das Produkt enthält Ammoniumnitrat und eine braune, amorphe, schwer verbrennliche Substanz. Die fixierte Ammoniakmenge kann bis 25 p. c. vom Gewicht der Schiefsbaumwolle betragen. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 362.)

Purdie, *Über die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Fumar- und Maleïnsäureäther.* In einer vorläufigen Mitteilung (**81**. 403. 618) hat der Vf. gezeigt, dafs durch Ein-

wirkung von Natriumalkoholaten in alkoholischer Lösung auf die Äthersalze der Fumarsäure Produkte entstehen, welche durch Verseifung Alkyloxybernsteinsäuren geben; so erhält man Äthoxy- und Butoxybernsteinsäure durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Fumarsäureäthyläther, respektive von Natriumbutylat auf Fumarsäurebutyläther. Durch die vorliegende Untersuchung beabsichtigt der Vf. die Natur dieser Reaktionen aufzuklären, und die aus Fumarsäuren erhaltenen Äthersäuren mit den entsprechenden Produkten zu vergleichen, welche durch ähnliche Methoden aus Maleïnsäure erhalten werden.

Einwirkung von Natriummethylat auf Fumarsäureäthyläther. Wird eine Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol zu Fumarsäureäthyläther gesetzt, so ist das erste Produkt der Einwirkung Fumarsäuremethyläther, welcher aber sofort in Methoxybernsteinsäuremethyläther umgewandelt wird, ein bei 220° nicht ohne Zersetzung siedendes Öl. Das Natriummethylat verwandelt mehr Fumaräther in das Additionsprodukt als seinem Molekularverhältnis entspricht, und es scheint, daſs eine intermediäre Verbindung gebildet wird, ein Methoxynatriumbernsteinsäuremethyläther, welcher bei Gegenwart von Alkohol rasch zersetzt wird, indem er sein Natrium gegen den Wasserstoff des letzteren austauscht unter Bildung von Natriummethylat. Die Methoxybernsteinsäure, welche durch Zersetzung ihres Calciumsalzes mit Schwefelsäure erhalten wird, ist eine feste krystallinische Substanz vom Schmelzpunkt 101—103°. Der Vf. beschreibt das Kalium-, Calcium- und Zinksalz derselben.

Die beobachtete Umwandlung des Fumarsäureäthyläthers in Fumarsäuremethyläther durch Einwirkung von Natriummethylat ist keineswegs ein einzeln dastehender Fall des Austausches von Alkoholradikalen zwischen einem zusammengesetzten Äther und einem Alkohol, allein bei den bisher beobachteten Fällen ist der Austausch von einer teilweisen Verseifung begleitet, wie bei der Umwandlung des Oxalsäureäthyläthers in Kaliummethyloxalat durch Einwirkung von Kaliummethylat.

Der Vf. findet, daſs bei dieser Reaktion normaler Oxalsäureäthyläther gebildet wird, und daſs in ähnlicher Weise Zimmtsäureäthyläther in Zimmtsäuremethyläther umgewandelt wird; ferner daſs, wenn der Äthyläther in Methylalkohol gelöst wird, der Austausch der Alkoholradikale durch Zusatz gewisser Salze, z. B. Kaliumcarbonat, Calciumchlorid oder geglühter Borax bewirkt wird.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Fumarsäureäthyläther. Diese Reaktion ist in der vorläufigen Mitteilung des Vfs. beschrieben, auch sind daselbst die Äthoxybernsteinsäure und verschiedene Salze derselben charakterisiert. Weitere Beobachtungen haben gezeigt, daſs auch hier eine intermediäre Natriumverbindung gebildet wird, welche bald teilweise Verseifung unter Bildung von Äthoxynatriumbernsteinsäurenatriumäthyläther erleidet.

Einwirkung von Natriummethylat und Natriumäthylat auf Maleïnsäureäthyläther. Bei der letzten Reaktion wurden keine reinen Produkte erhalten, bei der ersten aber entstand eine Methoxybernsteinsäure, welche mit der aus Fumarsäureäthyläther erhaltenen sehr ähnlich, wenn nicht identisch ist.

Einwirkung von Natriummethylat auf wasserhaltigen Maleïnsäuremethyläther. Nachdem festgestellt war, daſs man anstatt des normalen Maleïnsäureanhydrids eine Lösung von Maleinsäureanhydrid in Methylalkohol anwenden kann, so wurde diese Lösung bei den folgenden Versuchen angewendet. Durch Erhitzen von Maleïnsäureanhydrid mit Methylalkohol entsteht wasserhaltiger Maleïnsäuremethyläther, und der Maleïnsäurenatriummethyläther, welcher auf Zusatz von Natriummethylat gebildet wird und in dem Alkohol löslich ist, wird rasch in Äthoxynatriumbernsteinsäurenatriummethyläther umgewandelt, welcher durch Verseifung das Natriumsalz einer Methoxylbernsteinsäure giebt. Letztere, in wasserfreiem Zustand aus ihrem Calciumsalz dargestellt, krystallisiert in derselben Weise und hat den gleichen Schmelzpunkt wie die aus Fumarsäure erhaltene entsprechende Säure. Auch die Salze beider Säuren sind identisch, mit Ausnahme des Zinksalzes, welches einen geringen Unterschied zeigt. Beide Salze krystallisieren mit vier Molekülen Wasser, von denen drei bei 100° entweichen, während das vierte bis nahe zur Zersetzungstemperatur zurückgehalten wird; sie scheinen aber in ihrer Krystallform zu differieren und das von der Fumarsäure abgeleitete Salz verliert sein letztes Molekül Krystallwasser bei ungefähr 205°, während das von der Meleïnsäure stammende erst bei 215° wasserfrei wird. Die hohe Temperatur, welche zum vollständigen Austreiben des Krystallwassers nötig ist, erschwert die genaue Bestimmung.

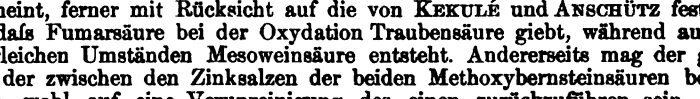
Einwirkung von Natriumäthylat auf wasserhaltigen Maleïnsäureäthyläther. Durch Zusatz von Natriumäthylat zu einer Lösung von Maleïnsäureanhydrid in Äthylalkohol und darauf folgende Verseifung des Reaktionsproduktes, wird eine Äthoxybernsteinsäure erhalten, welche in ihren Eigenschaften mit der aus Fumarsäureäther erhaltenen Säure identisch ist. Das Calcium- und Bariumsalz wurde analysiert, und beide stimmen im

Krystallwassergehalt und in der Löslichkeit mit den entsprechenden, aus Fumarsäureäther erhaltenen Äthoxybernsteinsäuresalzen überein.

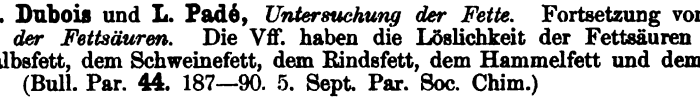
Die obigen Versuche zeigen, daſs Fumar- und Maleïnsäure Alkyloxybernsteinsäuren geben, welche miteinander identisch, oder doch wenigstens so ähnlich sind, daſs ihre Isomerie von derselben Natur sein muſs, als die solcher Substanzen, welche nur in optischer und krystallographischer Hinsicht differieren. Diese Annahme ist durchaus nicht unwahrscheinlich im Hinblick auf die Thatsache, daſs die aus Fumarsäure durch Einwirkung von Natron dargestellte Maleïnsäure von der gewöhnlichen Maleïnsäure verschieden zu sein scheint, ferner mit Rücksicht auf die von KEKULÉ und ANSCHÜTZ festgestellte Thatsache, daſs Fumarsäure bei der Oxydation Traubensäure giebt, während aus Maleïnsäure unter gleichen Umständen Mesoweinsäure entsteht. Andererseits mag der geringe Unterschied, der zwischen den Zinksalzen der beiden Methoxybernsteinsäuren beobachtet worden ist, wohl auf eine Verunreinigung des einen zurückzuführen sein. (Chem. News **52**. 169—170.)

Ch. Dubois und **L. Padé**, *Untersuchung der Fette.* Fortsetzung von S. 300. *Löslichkeit der Fettsäuren.* Die Vff. haben die Löslichkeit der Fettsäuren in der Butter, dem Kalbsfett, dem Schweinefett, dem Rindsfett, dem Hammelfett und dem Margarin bestimmt. (Bull. Par. **44**. 187—90. 5. Sept. Par. Soc. Chim.)

R. Fittig, *Über Kondensation der Aldehyde mit zweibasischen Säuren.* Bei der Fortsetzung der Versuche über die Vereinigung der Aldehyde mit den zweibasischen Säuren hat sich ergeben, daſs die Reaktion mit derselben Leichtigkeit mit Fettaldehyden wie mit aromatischen Aldehyden verläuft. Es sind studiert worden die Kondensationsprodukte von gewöhnlichem Aldehyd, Propionylaldehyd, Isobutyraldehyd, Valeraldehyd und Önanthol mit Bernsteinsäure und von Valeraldehyd mit Brenzweinsäure. Immer entstehen Laktonsäuren, und zwar wenn Bernsteinsäure angewandt wird, nur eine Säure:

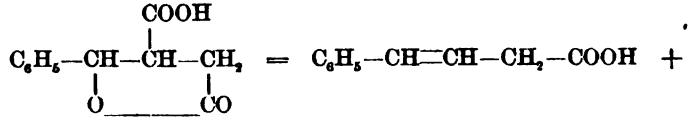


wenn Brenzweinsäure angewandt wird, zwei isomere Säuren neben einander:

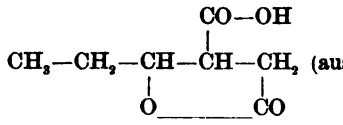


Auch aus Bittermandelöl und Brenzweinsäure bildet sich unter geeigneten Versuchsbedingungen neben der von PENFIELD studierten Säure eine zweite isomere Laktonsäure.

Die neu dargestellten Laktonsäuren verhalten sich beim Erhitzen wie die früher beschriebenen, sie spalten Kohlensäure ab und geben als Hauptprodukte ungesättigte Säuren, als Nebenprodukte die damit isomeren Laktone. Die Konstitution der Laktone ergiebt sich direkt aus der der Laktonsäure, nicht aber mit gleicher Sicherheit die der einbasischen Säuren. Diese lassen sich alle mit groſser Leichtigkeit in die isomeren γ-Laktone überführen. Es ist danach das γ-Kohlenstoffatom ungesättigt, aber dieses kann mit dem β- oder einem δ-Atom durch doppelte Bindung verknüpft sein. Bei der Phenylparakonsäure verläuft die Reaktion nach der Gleichung:



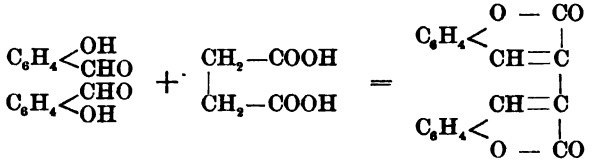
allein diese Reaktion ist für die der analog gebildeten ungesättigten Säuren in der Fettreihe nicht maſsgebend, weil bei der Phenylparakonsäure das δ-Kohlenstoffatom dem Benzol angehört, und deshalb hier doppelte Bindung nicht stattfinden kann. Die Konstitution der ungesättigten Säuren ist bis jetzt nur in einem Falle genauer studiert worden. Die Säure $C_6H_{10}O_2$ aus der Laktonsäure:



(aus Propionylaldehyd und Bernsteinsäure)

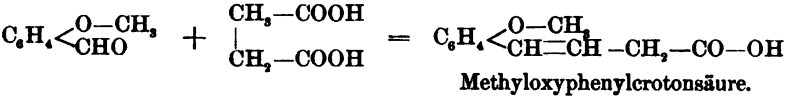
ist nach der Formel $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CO-OH$ konstituiert, da sie identisch mit der Hydrosorbinsäure ist.

Sehr interessant ist das Verhalten der aromatischen Oxyaldehyde gegen zweibasische Säuren. Salicylaldehyd und Bernsteinsäure verbinden sich miteinander nach der Gleichung:

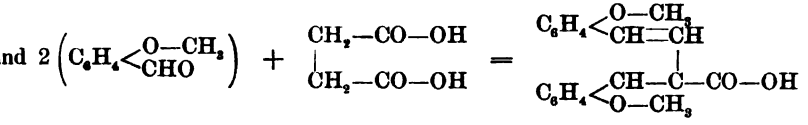


Es entsteht ein Dicumarin, dessen chemisches Verhalten, wie das genaue Studium erwiesen hat, dem des Cumarins sehr ähnlich ist.

Anisaldehyd und Bernsteinsäure verbinden sich miteinander nach den Gleichungen:



Methyloxyphenylcrotonsäure.



Es ist möglich, dafs auch bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Bernsteinsäure eine nochmalige Kondensation des Aldehyds mit der Phenylparakonsäure oder Phenylisocrotonsäure stattfindet und dafs die Produkte dieser Reaktion sich in den bisher von uns nicht studierten harzigen Nebenprodukten befinden. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Strafsburg 1885. 359—361.)

Georg Rosenfeld, *Über die Entstehung des Acetons.* (Vortrag in der „Schlesischen Gesellschaft für vaterländ. Kultur" 17. Juli 1885. Breslau. D. Med. Wochenschr. **11.** 683—86.)

A. P. N. Franchimont, *Einwirkung der Salpetersäure auf die Amine, Amidosäuren und Amide.* (Fortsetzung von **80.** 529, 755. **85.** 381). In dieser Arbeit beschreibt der Vf. die Amide und Methylamide zweibasischer Säuren, und zwar symmetrisches Dimethyloxamid; Dinitrodimethyloxamid; symmetrisches Malondimethylamid; symmetrisches Malondinitrodimethylamid; symmetrisches Succindimethylamid; Succintetramethylamid; symmetrisches Isosuccindimethylamid; symmetrisches Dimethylmalondimethylamid; Dimethylmalontetramethylamid.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf diese Dimethylamide scheint im allgemeinen darin zu bestehen, dafs der Rest einer schwachen organischen Säure durch den der Salpetersäure ersetzt wird. Dies ist der Fall bei den symmetrischen Amiden der Bernsteinsäure und Dimethylmalonsäure, aber nicht bei dem der Oxalsäure und nur teilweise bei dem der Malonsäure.

Allein es giebt noch andere Anomalien, welche auf andere Einflüsse zurückzuführen sind.

Zunächst zeigt sich, dafs die Amide unter dem Einflusse wässeriger Säuren dieses Wasser aufnehmen und damit Ammoniak bilden. Wenn demnach bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf die Amide sich Wasser bildet, so enthält die Säure, welche zurückbleibt, dieses Wasser und kann zu einer sekundären Reaktion führen. Deshalb wurde in den meisten Fällen ein grofser Überschufs (10—12mal mehr) von Säure angewendet, und trotzdem trat meistens die sekundäre Reaktion ein.

Ferner ist die Temperatur von Einfluſs; dieselbe betrug bei den Versuchen des Vf. meist über 20°, in einigen Fällen, im Winter sogar nur zwischen 10° und 13°. Dieser Einfluſs zeigt sich besonders beim Dimethyloxamid.

Drittens darf nicht übersehen werden, dafs es nicht die Amide selbst, sondern ihre

Verbindungen mit Salpetersäure sind, welche von der Salpetersäure angegriffen werden. Die Wärmeentwicklung, welche beim Lösen der Amide in der Säure auftritt, zeigt die Bildung dieser Verbindungen an, welche übrigens in einigen Fällen dargestellt wurden (Acetmethylamid, Dimethyloxamid).

Das Verhalten einer solchen Verbindung erinnert den Vf. an eine Beobachtung, welche er gemacht hat und zunächst mitteilen will. Er zitiert die bereits früher bekanntgegebene Thatsache, dafs das neutrale Dimethylaminacetat sich beim Erhitzen in saures Acetat verwandelt; ferner glaubt er beobachtet zu haben, dafs derselbe Fall bei einigen anderen Aminsalzen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur eintritt. Es scheint, dafs sie in einer trocknen, aminfreien Atmosphäre Amine abgeben, während sie, sobald die Säure im Überschufs ist, in einer säurefreien Atmosphäre (über Kalk oder Kali) keine Säure verlieren.

Am Schlufs einer früheren Mitteilung sagt der Vf.: Man mufs vielleicht annehmen, dafs die Schwefelsäure, obgleich unter den Versuchsbedingungen stärker als die Salpetersäure, unter Einführung zweier Reste von Dimethylamin abgeschwächt worden ist, was durch die des Monomethylamins nicht geschieht; allein er hat das Sulfamid nicht geprüft. Für die Oxalsäure prüfte er nicht nur das Oxamid, sondern auch das symmetrische Dimethyloxamid, welches sich ebenso verhält, wie das symmetrische Dimethylsulfamid, doch wurde das Tetramethyloxamid nicht geprüft. Die Arbeit ist also noch unvollständig, doch scheint es, dafs ein Teil den anderen vervollständigt, wenn es gestattet ist, die beiden zweibasischen Säuren, Schwefelsäure und Oxalsäure, miteinander zu vergleichen.

In diesem Falle begegnet man der befremdenden Thatsache, dafs das Amid der starken zweibasischen Säuren durch Salpetersäure zersetzt wird, ebenso wie das Tetramethylamid, während das symmetrische Dimethylamid nicht zersetzt wird, sondern ein Nitroderivat giebt. Indessen ist die Zersetzung des Amids nicht durchaus die gleiche, wie die des Amids einer schwachen Säure, denn die Hälfte des Stickstoffs geht in Ammoniak über. Betrachtet man das Oxamid als das Amid der Oxaminsäure, so fragt es sich, wie letztere sich zu Salpetersäure verhalten würde; der Versuch hat gezeigt, dafs sie angegriffen wird, und dafs sogar die Oxalsäure, welche entstehen mufste, zersetzt wurde, während freie Oxalsäure unter denselben Bedingungen durchaus nicht angegriffen wird.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Oxamid scheint ähnlich der auf Harnstoff zu sein; hier tritt auch die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak aus.

Der Vf. hat verschiedene Erklärungen versucht, aber keine erschien genügend. Man könnte z. B. annehmen, dafs die Oxaminsäure und die Oxalsäure sich im Entstehungszustande anders verhalten, als im freien, was ja möglich ist; oder dafs die Salpetersäure die Bildung von Ammoniak und von einem Amid veranlafst, welches seinerseits zersetzt wird. Aus diesem Grunde wurde ein Versuch mit Oxamethan gemacht, welcher indes wenig Aufklärung brachte. Der Vf. hat auch Versuche mit Succinimid ausgeführt, welche er später, wenn er die anderen Imide geprüft hat, beschreiben will.

Endlich scheint es, dafs eine gewisse Analogie zwischen der Zersetzung der Diazoderivate und der primären Amine durch salpetrige Säure einerseits und der Amide durch Salpetersäure andererseits besteht. Ebenso wie Anilin, als Nitrat, mit salpetriger Säure Diazobenzolnitrat giebt, welches durch Wasser unter Bildung von Phenol und Nitrat zersetzt wird, so giebt das Methylamin als Endprodukte Methylalkohol und Nitrat, während das Acetamid mit Salpetersäure Essigsäure und Stickoxydul giebt. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas. **4**. 195—211. Okt. [Juli]. Leiden.)

Ch. Er. Guignet, *Untersuchung über die Nitrocellulosen.* Der Vf. hat zu seinen Versuchen hauptsächlich Schiefsbaumwolle, welche bei höherer Temperatur dargestellt wurde und als Sprengmittel Anwendung fand, benutzt. Dieselbe ist fast reine Dekanitrocellulose. Dagegen hält die zur Bereitung des Kollodiums dienende, welche mittels eines Gemenges von Schwefelsäure und Salpetersäure dargestellt wird, Schwefelsäure und Kali zurück, jedenfalls in Form eigentümlicher Verbindungen, denn sie giebt an reines Wasser nichts ab. Oxydiert man sie aber in der Wärme mit reiner Salpetersäure, verdampft zur Trockne und glüht den Rückstand, so findet man darin Kaliumsulfat. Die so dargestellte Nitrocellulose kann also nicht als eine rein chemische Substanz betrachtet werden. Was das Alkolen betrifft, welches Sutton (**613**. 831) als eine in absolutem ätherfreien Alkohol lösliche Substanz beschrieb, so ist dem Vf. die Darstellung desselben nicht gelungen.

Man kennt jetzt vier Nitrocellulosen, welche bestimmte chemische Verbindungen sind. Jede derselben kann als ein Derivat der Cellulose $C_{48}H_{40}O_{40}$ betrachtet werden, in welchem 4, 6, 8 oder 10 Äq. Wasser durch ebensoviel Äquivalente Salpetersäurehydrat ersetzt sind. Die Nitrocellulosen sind demnach wahre zusammengesetzte Äther der Cellulosen unter dem Einflusse starker Basen, müfsten also Nitrate bilden, und die Cellulose dabei regeneriert werden; allein die Reaktionen sind weit verwickelter und je nach den Be-

dingungen des Versuchs verschieden. Die Schiefsbaumwolle wird in der Kälte durch konzentrierte Kalilauge langsam angegriffen. Erhitzt man, so bräunt sich das Gemenge stark; es bildet sich salpetrigsaures, kohlensaures und oxalsaures Kalium. Auch entstehen dabei kleine Mengen Bernsteinsäure. Ammoniak wirkt in ähnlicher Weise: bei 100° in geschlossenen Röhren entstehen braune, stickstoffhaltige Produkte, welche in Alkalien löslich sind und durch Säuren gefällt werden. Bei niedriger Temperatur aber ist die Einwirkung starker Basen auf Schiefsbaumwolle eine ganz andere. Übergiefst man dieselbe mit alkoholischem Kali, so bräunt sich das Gemenge stark und erhitzt sich bis zur Explosion. Trägt man dagegen kleine Mengen Schiefsbaumwolle in die alkalische Lösung, und zwar nach mehrstündiger Unterbrechung, so bräunt sich das Gemenge kaum und die Flüssigkeit sondert sich in zwei Schichten, während sich die Wände des Gefäfses mit einer reichlichen Krystallisation von Kaliumnitrat auskleiden. Die untere ist eine Lösung von verschiedenen, in Alkohol schwer löslichen Produkten (Kaliumnitrat mit etwas Nitrit), eine eigentümliche Säure, verbunden mit Kali, und eine zuckerartige Substanz ähnlich der Glykose. Diese Flüssigkeit enthält nur sehr wenig Oxalat. Man übersättigt sie mit Essigsäure und erhitzt, um das Kaliumnitrat zu zersetzen; dann fügt man Wasser hinzu und fällt durch neutrales Bleiacetat. Der Niederschlag enthält Oxalsäure und eine eigentümliche Säure, welche nicht Weinsäure ist (VAN KERCKHOFF erhielt durch Behandlung von Schiefsbaumwolle mit kaustischem Kali Weinsäure). Die Mutterlauge enthält eine zuckerartige Substanz, welche Kupferlösung kräftig reduziert und auf Zusatz von Ammoniak in Verbindung mit Bleioxyd gefällt wird. Unter denselben Bedingungen aber giebt Kaliumnitrat einen Niederschlag von basischem Bleinitrat, selbst wenn die Flüssigkeit nur 1 p. C. Nitrat enthält. Die zuckerartige Substanz ist demnach mit einem Nitrat oder freier Salpetersäure gemengt, wenn man das Blei abgeschieden hat: sie ist schwer in reinem Zustand zu erhalten, um ihre Identität mit Glykose feststellen zu können.

Durch alkoholisches Ammoniak wird die Schiefsbaumwolle allmählich angegriffen und löst sich zum Teil nach einigen Tagen auf. Der nicht gelöste Teil besteht aus sehr kurzen, schwachgekrümmten, kristallähnlichen Fasern. Das Aussehen derselben ist durchaus verschieden von dem der Schiefsbaumwolle. Erhitzt man im geschlossenen Rohre auf 100° einige Minuten lang, so wird die Lösung vollständig, aber beim Abkühlen scheidet sich die gelöste Substanz im amorphen Zustand wieder aus. Die Lösung wird durch Wasser und selbst durch Alkohol gefällt und giebt einen amorphen Niederschlag, welchen man durch einfache Abdampfung erhält. Die Mutterlauge enthält Ammoniumnitrat, woraus folgt, dafs nicht blofs eine einfache Lösung von Schiefsbaumwolle in Alkohol stattgefunden hat. Das amorphe Produkt zeigt die Eigenschaften des von BLONDEAU angegebenen Amids. Es löst sich leicht in Essigäther, wie die salpetersauren Cellulosen, allein diese sind in der Wärme löslicher, als in der Kälte, während das Amidoprodukt sich umgekehrt verhält. Durch Kali wird letzteres beim Erwärmen unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung derselben Produkte zersetzt, welche bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Schiefsbaumwolle entstehen. (C. r. **101**. 631—633. [28.] Sept.)

H. Weidel und **F. Blau**, *Studien über Pyridinabkömmlinge.* Nach der von A. W. HOFMANN angegebenen Vorschrift (Ber. Chem. Ges. **12**. 988) wurde durch Einwirkung von Brom auf Pyridin Dibrompyridin dargestellt und dieses mit Kali und absolutem Alkohol in einer Stahlröhre 24 Stunden lang auf 160° erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt konnte eine Verbindung von der empirischen Formel $C_9H_{13}NO_2$ dargestellt werden, welche ihrer Entstehungsweise nach als *Dioxypyridindiäthyläther* $C_5H_2N(OC_2H_5)_2$ zu betrachten ist. Die Vf. stellten davon ein Platin- und ein Quecksilberdoppelchlorid dar. Mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 120° erhitzt, zersetzt es sich unter Abspaltung von Jodäthyl und giebt Dioxypyridin $C_5H_5NO_2$.

Dasselbe stellt ein Aggregat von kleinen, gelblichweifsen Krystallen dar, die, unter dem Mikroskop betrachtet, lebhaft an die Gestalt der Harnsäurekrystalle erinnern. Die Krystalle sind wasserfrei; sie besitzen einen süfsen, hinterher brennenden Geschmack, färben sich bei 179° gelb, bei 200° braun und bei 230° fast schwarz, worauf sie bei 237 bis 239° unter totaler Zersetzung schmelzen. Das Dioxypyridin ist in kaltem Wasser kaum, sehr leicht in heifsem Wasser löslich, Alkohol nimmt es leicht auf; einmal krystallisiert, ist es in Äther kaum löslich, während es von Kalilauge, kohlensauren Alkalien und verdünnten Säuren leicht aufgenommen wird. Die wässerige, neutral reagierende Lösung des Dioxypyridins wird durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt; die Färbung verschwindet anfänglich rasch und wird erst nach Zusatz von etwas mehr des Reagens konstant. Quecksilberchlorid bringt in der wässerigen Lösung des Dioxypyridins nach einiger Zeit eine gelbliche krystallinische Fällung hervor, ebenso tritt durch Zugabe von Silbernitrat die Bildung eines weifsen krystallinischen Niederschlages ein, der bei längerem Kochen eine schwache lichtbräunliche Farbe annimmt.

Vergleicht man diese Reaktionen mit den von GEIGY (Inauguraldissertation, München 1885) für sein Dioxypyridin angegebenen, so findet man in manchem eine Übereinstimmung, in vieler Beziehung aber auch wesentliche Differenzen; so der Schmelzpunkt, welchen GEIGY zu 255° angegeben hat, und so auch der Krystallwassergehalt, den er zu ein halb Molekül bestimmte. Trotz dieser Differenzen glauben die Vf. doch, daſs beide Dioxyprodukte identisch sind, und geben deshalb ihrer Verbindung keinen neuen Namen.

Auſser der obengenannten Diäthylverbindung wurde aus dem Produkte von der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Dibrompyridin noch ein in farblosen Tafeln (gemessen von E. PALLA) krystallisierender *Dioxypyridinmonoäthyläther* $C_5H_3N(OC_2H_5)OH$ erhalten, von welchem die Vff. die Salpetersäureverbindung und das Platindoppelchlorid darstellten. Durch Einwirkung von schmelzendem Kali läſst er sich leicht in das Dioxypyridin umwandeln.

Was die Ausbeute anlangt, so erhielten die Vf. circa 40 p. c. Diäthyläther und etwa 40 p. c. Monoäthyläther von der theoretischen Ausbeute bei der Einwirkung von Kali und absolutem Alkohol auf Dibrompyridin. Die Menge des Diäthyläthers ist wesentlich erhöht, wenn man statt des alkoholischen Kalis Natriumäthylat anwendet.

Die Vf. haben eine ganze Reihe von Versuchen angestellt, um über die Stellung der Hydroxyle im Dioxypyridin sicheres zu ermitteln, und haben getrachtet, das Brom im Dibrompyridin durch Cyan und Alkoholradikale zu ersetzen, um weiters zu einer Dicarbonsäure zu gelangen; doch leider schlugen alle diese Versuche fehl. Mit besserem Erfolge haben die Verfasser die Stellung einer Brom-, resp. Hydroxylgruppe in dem Disubstitutionsprodukt entscheiden können, dadurch, daſs sie die Umsetzung des neben Dibrompyridin (A. W. HOFMANN, Ber. Chem. Ges. **12**. 988) beim Bromieren von Pyridin entstehenden und durch weiteres Bromieren in dasselbe übergehenden Monobrompyridins mit alkoholischem Kali vornahmen, wobei aus diesem ein Äthoxylpyridin entsteht.

Das *Äthoxylpyridin* stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die unter 200° siedet. Wird diese Verbindung mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr durch 36 Stunden auf 110—120° erhitzt, so bildet sich unter Abspaltung von Jodäthyl ein *Oxypyridin*, welches mit dem von FISCHER und RENOUF (Ber. Chem. Ges. **17**. 763 u. 1896) aus *β-Pyridinmonosulfosäure* dargestellten identisch ist. Aus dem Röhreninhalt lieſs sich das β-Oxypyridin leicht gewinnen, wenn man nach dem Abdestillieren des Jodäthyls die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk neutralisierte und dann mit Äther ausschüttelte. Der Äther hinterlieſs nach dem Verdunsten die Substanz in gelblichweiſsen Nadeln, die noch von einer kleinen Menge einer öligen Substanz durchtränkt waren. Nach dem Abpressen und Umkrystallisieren aus Benzol unter Anwendung von etwas Tierkohle wurde die Substanz in fast farblosen Krystallen erhalten, welche alle von FISCHER und RENOUF angegebenen Eigenschaften besaſsen. Das Oxypyridin der Vf. hatte den Schmelzpunkt von 125° und gab mit Eisenchlorid eine gelblichrote Farbenreaktion. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die Formel C_5H_5NO. Da O. FISCHER (Ber. Chem. Ges. **15**. 62) nachgewiesen hat, daſs die Pyridinsulfosäure beim Destillieren mit Cyankalium ein Cyanid liefert, welches bei der Verseifung Nikotinsäure giebt, und die Nikotinsäure nach den Arbeiten von SKRAUP u. A. die Meta-(β) Stellung hat, so ist offenbar das bei der Bromierung von Pyridin entstehende Monobrompyridin als Metabrompyridin zu bezeichnen und den von diesem derivierenden Körpern muſs ebenfalls diese Stellung zugewiesen werden.

Das aus dem Monobrompyridin entstehende Dibrompyridin dürfte nach dem Gesagten auch ein Bromatom in der Metastellung enthalten.

Der Umstand endlich, daſs bei der Einwirkung von alkoholischem Kali nur ein Monoäthyläther entsteht, kann vielleicht als Argument dienen, daſs im Dibrompyridin beide Bromatome in der Metastellung seien, weil bei unsymmetrischer Verteilung der Bromatome doch die Bildung von zwei Monoäthyläthern zu gewärtigen gewesen wäre.

Faſst man die Resultate dieser Untersuchung zusammen, so ergiebt sich:

1. Daſs das Brom in den Bromderivaten des Pyridins leicht ganz durch Äthoxyl, oder teils durch Äthoxyl, teils durch Hydroxyl ersetzbar ist.

2. Daſs die durch die Einwirkung von Kali (in alkoholischer Lösung), resp. Natriumäthylat entstehenden Verbindungen: als Mono- und Diäthyläther des Dioxypyridins durch Einwirkung von Ätzkali, resp. Jodwasserstoff ein Dioxypyridin liefern, welches mit dem von GEIGY aus der Pyridinsulfosäure gewonnenen identisch sein dürfte.

3. Daſs das Monobrompyridin ebenfalls ein Äthoxypyridin liefert, aus welchem weiterhin ein Oxyprodukt abgespalten werden kann, dessen Hydroxylgruppe in der Nikotinsäurestellung sich befindet.

4. Dürfte dem Dibrompyridin eine symmetrische (ββ′)-Stellung zukommen, da es bei den verschiedenen Behandlungsweisen nur einen Monoäthyläther giebt.

Vf. behalten sich vor, in der bisher von ihnen befolgten Weise auch andere Gruppen (Alkoholradikale etc.) in den Komplex des Pyridins einzuführen, und werden über die Resultate dieser schon in Gang befindlichen Untersuchung Bericht erstatten. (Monh. f. Chem. **6**. 651—666. Ende Oktober [16. Juli]. Wien, Barth's Laboratorium.)

Carl Beyer, *Über α-γ-Dimethylchinolin und die Synthese des Cincholepidins.* Kürzlich (S. 187) hat der Vf. über die Bildung einer Chinolinbase $C_{11}H_{11}N$ aus Anilin, Aceton, Nitrobenzol und Salzsäure berichtet. Er war damals geneigt, diese Reaktion durch folgende — in der betreffenden Mitteilung übrigens nicht angeführte — Formelgleichung zu interpretieren:

$$C_6H_5NH_2 + (CH_3COCH_3)_2 + HCl = C_{11}H_{11}N + CH_3Cl + H_2O + H_2.$$

Er sah sich dabei zu der etwas gezwungenen Annahme genötigt, daſs aus dem nach PINNER (Ber. Chem. Ges. **15**) bei der Kondensation von Aceton mit Salzäure auftretenden Zwischenprodukt: $2CH_3COCH_3 + HCl = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\right\}C(Cl)CH_2.CO.CH_3 + H_2O$ Chlormethyl unter Bildung eines Crotonsäureketons abgespalten werde $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\right\}C(Cl)CH_2.CO.CH_3 = CH_3CH.CH.CO.CH + CH_3Cl.$

Dieses Crotonsäureketon dachte er sich als die eigentliche Ursache der Bildung obiger Base. Durch das nähere Studium der Reaktion hat sich dieser letztere Schluſs als durchaus richtig, der erste aber als irrig erwiesen. Nach Analogie der Beobachtungen von CLAISEN und SCHMIDT (Ber. Chem. Ges. **14**. 575. 1459. 2460. 2468) über die Kondensation von Aldehyden mit Ketonen der Formel: CH_3COR, wobei ungesättigte kondensierte Ketone entstehen, muſste auch aus Acetaldehyd und Aceton, durch den Einfluſs kondensierender Mittel das Keton der Crotonsäure entstehen.

Als Vf. das Produkt der Einwirkung von Paraldehyd, reinem Aceton und Salzsäure mit einer Lösung von Anilin in konzentrierter Salzsäure erhitzte, erhielt er reichliche Ausbeuten jener Base $C_{11}H_{11}N$ vom Siedepunkte 264° unkorr., während sich eine niedriger siedende Chinolinbase, etwa Chinaldin, auch nicht in Spuren gebildet hatte. Ganz reines Aceton für sich mit Anilin erhitzt, lieferte keine Spur einer Chinolinbase, während bekanntlich Paraldehyd allein mit Anilin das um ein Kohlenstoffatom ärmere und um 240° niedriger siedende DÖBNER und VON MILLER'sche Chinaldin liefert. Damit war der Nachweis erbracht, daſs ein Kondensationsprodukt des Aldehyds mit dem Aceton: wahrscheinlich das Crotonsäureketon die Ursache der Basenbildung ist. Die Reaktion verläuft dann nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 + CH_3CH.CH.CO.CH_3 = C_{11}H_{11}N + H_2O + H_2.$$

Das zuerst zur Reaktion verwandte Aceton, von KAHLBAUM (zweite Qualität) bezogen, siedete auch im besten Kolonnenapparat konstant bei 56—58° und gab nicht die Aldehydreaktion. Trotzdem enthält es einen Aldehyd bildenden Gemengteil, nämlich Methylacetal, $CH_3CH\left\{\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}\right.$. Die Bildung der erwähnten Base aus diesem Aceton ist nun ohne weiteres verständlich, ebenso die starke Chlormethylentwicklung beim Erhitzen des Reaktionsgemisches. Reines Aceton liefert, mit Salzsäuregas erhitzt, kein Chlormethyl.

Über die Konstitution der Base $C_{11}H_{11}N$ teilt Vf. vorläufig mit, daſs sie ein im Pyridinkern dimethyliertes Chinolin ist, und daſs die Methyle zum Stickstoff in der α-γ-Stellung sich befinden. Die ausführliche Mitteilung über seine Untersuchung wird er nächstens bringen.

Die Annahme, daſs das Keton der Crotonsäure die Ursache der Basenbildnng ist, legt den Gedanken nahe, zu prüfen, ob nicht alle Ketone der Acrylsäurereihe ebenso wie die Aldehyde derselben Chinolinbasen liefern. In der That scheint dies der Fall zu sein.

Im Nachfolgenden beschreibt der Vf. nur noch kurz die Synthese des γ-Methylchinolins, d. i. des bisher nur aus den China-Alkaloïden dargestellten Cincholepidins.

Wird Formaldehyd, resp. Methylal mit Aceton gemischt und mit Salzsäure gesättigt, das Gemisch alsdann mit einer Lösung von Anilin in konzentrierter Salzsäure erhitzt, so läſst sich aus dem nach dem Alkalisieren ausfallenden Basengemisch eine bei 255° siedende Chinolinbase der Formel $C_{10}H_9N$ isolieren. Nach der Analyse ihres Platindoppelsalzes und nach Krystallform und Schmelzpunkt ihres Golddoppelsalzes, pikrinsauren und chromsauren Salzes ist diese Base als identisch mit dem von WEIDEL, sowie von HOOGEWERFF und VAN DORP untersuchten Cincholepidin befunden worden.

Nimmt man an, daſs aus dem Formaldehyd, welchen das Methylal liefert, und aus Aceton das Methylvinylketon entsteht, so ist die Reaktion folgende:

$$CH_2.CH.COCH_3 + C_6H_5NH_2 = C_{10}H_9N + H_2O + H_2.$$

Dieser Mitteilung fügt Vf. die Bemerkung bei, daſs er zahlreiche Versuche in Angriff genommen habe, um die Kondensationsprodukte der Aldehyde mit Ketonen (der Akrylsäurereihe) auf ihre Fähigkeit zu untersuchen, mit aromatischen Amidokörpern Chinolinbasen zu liefern. Vf. bittet sich dieses Gebiet zur ungestörten Bearbeitung aus. (Journ. prakt. Chem. **32**. 125—28. [Juli] Leipzig.)

H. Pellet und **L. Biard**, *Über die Zusammensetzung und einige Eigenschaften der Raffinose.* Unter diesem Titel hat vor kurzem C. SCHEIBLER (S. 679) einen Aufsatz veröffentlicht, worin er alle Einzelheiten der Untersuchungen angiebt, die ihn dazu geführt haben, die Zusammensetzung der Raffinose auf $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ festzustellen, genau übereinstimmend mit der Bestimmung von LOISEAU: $C_{18}H_{16}O_{16}.5HO$ nach der alten chemischen Bezeichnung. SCHEIBLER bemerkt: man habe die Eigenschaften der Raffinose wenig gekannt und nur LOISEAU habe darüber einige Zeilen im Jahre 1876 veröffentlicht. Die Vff. machen jedoch darauf aufmerksam, daſs LOISEAU seit 1876 mehrere Aufsätze, namentlich im Dezember 1883 und im Februar 1884, durch das Journal des fabricants de sucre veröffentlicht hat. Darin hat LOISEAU den Anfang seiner Arbeiten über die Raffinose mitgeteilt und nicht allein ihre Formel angegeben, sowie die Menge des Krystallwassers, beides völlig übereinstimmend mit den von SCHEIBLER jetzt veröffentlichten Resultaten, sondern er hat auch ihr Drehungsvermögen vor und nach der Inversion erwähnt. Auf diese Resultate LOISEAU's haben die Vf. sich bei den verschiedenen Untersuchungen gestützt, welche sie behufs Auffindung eines Verfahrens zur genauen Bestimmung des Zuckergehaltes in hochpolarisierenden Melassen angestellt haben. Die Zahlen SCHEIBLER's bestätigen nun die von LOISEAU erlangten, denn die Abweichungen sind verhältnismäſsig unerheblich. In der That wäre die spezifische Drehung der Raffinose nach SCHEIBLER + 104, statt 105 nach LOISEAU's Angaben, und man kann wohl nicht sagen, welches der absolut richtige Drehungswinkel ist. Die Vf. fügen hinzu, daſs sie an einer Raffinose, die mit 15,1 Wassergehalt vollkommen krystallisiert war, LOISEAU's Resultat bestätigt gefunden haben.

Anlangend die Polarisation nach der Inversion, so giebt SCHEIBLER als niedrigste Grenze + 45,2 an. Diese + 45,2 entsprechen + 67,1, wenn Zucker = 100 ist. Nun haben die Vff. nach LOISEAU's und ihren eigenen Untersuchungen über die Analyse der Melassen die Polarisation für die Raffinose nach der Inversion auf + 66,7 angegeben. Die Resultate stimmen also sehr befriedigend zusammen.

Indessen besitzt die Mitteilung SCHEIBLER's groſses Interesse durch die Vergleichung, welche dieser zwischen der Raffinose aus Baumwollensamenölkuchen und derjenigen der Zuckerrübe anstellt.

Zu entscheiden bleibt immer noch, ob die Raffinose ein Stoff ist, der bereits in der Rübe vorhanden ist, oder der erst bei der Verarbeitung des Saftes sich bildet. Die Vff. lenken die Aufmerksamkeit SCHEIBLER's auch auf die Einwirkung der Essigsäure auf die Raffinose. Wie lange diese Einwirkung auch dauert und welche Konzentration diese Säure auch haben mag, so greift sie thatsächlich nicht mehr als etwa $^2/_6$ der Raffinose an. Hieraus, sowie auch aus anderen Erwägungen entnehmen sie, daſs die Raffinose sehr wohl eine Reihe von Produkten darstellen kann, entsprechend einer Verbindung von krystallisierbarem Zucker mit Dextrin oder einem ähnlichen Körper, und einer gewissen Anzahl von Äquivalenten an Wasser, etwa (nach alter Bezeichnung):

2 Äquivalente Zucker	= 342
1 Äquivalent Dextrin	= 162
10 Äquivalente Wasser	= 90
zusammen	594

somit Wasser % 15,1 ergiebt insgesamt die Formel $C_{36}H_{32}O_{32}.10HO$, deren Hälfte $C_{18}H_{16}O_{16}.5HO$ also LOISEAU's Formel für die Raffinose ist.

Unter dieser Voraussetzung würde allein das Molekül des krystallisierbaren Zuckers durch die Essigsäure angegriffen und in Glykose verwandelt, dagegen bliebe das Dextrinmolekül in seinen auf das polarisierende Licht wirkenden Eigenschaften unverändert, während es durch Schwefelsäure in Glykose verwandelt wird und zwar langsamer als der krystallisierbare Zucker: denn SCHEIBLER's Versuche bestätigen die der Vf., welche sie im Journal des fabricants de sucre vom 20. Mai 1885 mitgeteilt haben, und in denen sie die Einwirkung der Schwefelsäure und der Essigsäure auf die Raffinose erwähnen.

Nach dieser Theorie ist der Anteil an krystallisierbarem Zucker in der Raffinose allein der Gärung fähig, während der Anteil an Dextrin unverändert bleibt, da dieses der Gärung ganz besonders widersteht. Diese Theorie erklärt endlich auch, weshalb die fabriksmäſsige Gährung von direkt hochpolarisierenden Melassen annähernd das gleiche Resultat giebt, wie die Posarisation nach der Inversionsmethode. In der That zeigt der

Versuch nach der Inversionsmethode die $^2/_3$ der Raffinose an, gemäfs des Drehungsvermögens vor und nach der Inversion. Wenn die Raffinose aus zwei Teilen krystallisierbaren Zuckers und einem Teile Dextrin bei einer gewissen Menge von Äquivalenten Wasser zusammengesetzt ist, so findet man, dafs 100 Teile Raffinose ebensoviel Alkohol liefern müssen, wie 57,2 krystallisierbaren Zuckers, d. i. 57,2 p. c. anstatt 66 nach der Inversion. In einem längeren Aufsatze, welcher in dem von DURIN redigierten Journal de la distillerie, No. vom 30. Juli 1885, erschienen ist, haben die Vf. eine Reihe von Analysen angeführt, welche LACOMBE von Melassen gemacht hat, und welche ihre Annahmen bekräftigen. Sie haben sich auch wesentlich darauf gestützt, dafs die hochpolalisierenden Melassen nach der Gährung eine Flüssigkeit zurücklassen, welche rechtsdrehend ist, und zwar um so mehr, je gröfser die Differenz zwischen der direkten Polarisation und der Polarisation nach der Inversion ist. In ihrem Aufsatze finden sich auch die Berechnungen, welche feststellen, dafs die nach der Gärung rechtsdrehende Substanz im Drehungsvermögen von + 3 bis + 4 bei Zucker = 1 haben mufs. Nun hat das Dextrin, wie beispielsweise das des verkäuflichen Glykosesirups, ein Drehungsvermögen nach rechts von 3,4 bis 3,6 bei Zucker = 1.

Seit der Veröffentlichung ihres Aufsatzes haben die Vff. gesehen, dafs es MUSCULUS gelungen ist, unter gewissen Bedingungen Glykose in Dextrin zu verwandeln. (Journal des fabricants de sucre 1885. No. 33; Zschr. d. Ver. f. Rüb.-Zuck.-Ind. **22**. 852—55.)

J. Spohr, *Über den Einfluſs der Neutralsalze und der Temperatur bei der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren.* (Journ. pr. Chem. **32**. 32—55. Ende Juli. Riga.)

M. Striegler, *Über Melanurensäure.* Die Melanurensäure, welche zuerst von LIEBIG und WÖHLER aus Harnstoff dargestellt wurde, später von GABRIEL, JÄGER, VOLHARD unter dem Namen Ammelid, resp. GERHARDT'sches Ammelid, beschrieben worden ist, hat Vf. einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Schon JÄGER stellte das salzsaure und salpetersaure Salz dar, ferner VOLHARD Salze, in denen die Melanurensäure als Säure fungiert: freilich hat er nur die Existenz, nicht aber die Zusammensetzung solcher Salze festgestellt.

Die Melanurensäure bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen, und zwar von der Zusammensetzung: $C_6N_3H_6M^1O_4$ und $C_6N_3H_6M_2^1O_3$. — Ob dieser Befund zu einer Verdoppelung der bisher über die Melanurensäure angenommenen Formel führt, soll zunächst unerörtert bleiben.

Genauer untersucht wurden die entsprechenden Natrium- und Ammonsalze. Das neutrale melanurensaure Ammon ist sehr unbeständig, es bildet feine Nadeln, die schon an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers in Ammoniak und das saure Salz zerfallen. Bei 100° entweicht alles Ammoniak, und es bleibt reine Melanurensäure zurück.

Gegen sonstige Reagentien verhält sich die Melanurensäure ziemlich indifferent. Mit Fünffach-Chlorphosphor giebt sie Phosphoroxychlorid und Cyanurchlorid. (Journ. prakt. Chem. **32**. 128. Ende Juli. Leipzig.)

A. Millot, *Oxydationsprodukte des Kohlenstoffs durch Elektrolyse einer ammoniakalischen Lösung.* Der Vf. hat früher (**80**. 298. **82**. 329) mitgeteilt, dafs wenn man durch eine ammoniakalische Lösung einen elektrischen Strom leitet und dabei als positive Elektrode Kohle und als negative Platin verwendet, nach einiger Zeit eine dunkelschwarz gefärbte Lösung entsteht. Setzt man derselben eine Mineralsäure zu, so entfärbt sie sich und scheidet eine schwarze Substanz ab, welche Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthält. Die Zusammensetzung derselben ist a. a. O. angegeben. Sie hat die gröfste Ähnlichkeit mit dem Ulminkörper.

Verdampft man die schwarze Lösung im Wasserbade, so wird sie sauer, und die schwarze Substanz scheidet sich ab. Nach dem Eindampfen zur Trockne ist der Rückstand in warmem Alkohol unlöslich und man erhält eine gelbe alkoholische Lösung. Wird diese zur Sirupsdicke eingedampft, so setzt sich dabei eine schwach gelblich gefärbte stickstoffhaltige Substanz ab, welche man durch Filtrieren trennen kann. Diese ist in siedendem Wasser löslich, erteilt demselben eine saure Reaktion und scheidet sich beim Abkühlen wieder ab. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt, bis man keinen Absatz mehr erhielt. Verdampft man dann die filtrierte Flüssigkeit, so erhält man ein krystallinisches Produkt, welches man durch mehrmaliges Umkrystallisieren reinigen kann. Die Analyse desselben ergab genau die Zusammensetzung des *Harnstoffs*, und durch die Untersuchung des Nitrats und Oxalats wurde bewiesen, dafs es in der That reiner Harnstoff ist. Die unkrystallisierbare Flüssigkeit ist sauer und soll noch genauer untersucht werden; sie zeigt aber nicht die Eigenschaften der Mellithsäure und ihrer Derivate, wie BARTOLI und PAPASOGLI gezeigt haben.

Wird die schwarze Substanz mit Natriumhypochlorid oxydiert, so verwandelt sie sich in die oben erwähnte, in heifsem Wasser lösliche, stickstoffhaltige Substanz, ohne Mellith-

säure zu geben. Die angewendete Kohle war Retortenkohle und zuvor mit Chlor gereinigt worden. Zur Elektrolyse dienten acht grofse BUNSEN'sche Elemente. Nach achttägiger Elektrolyse von 0,5 l mit dem gleichen Volum mit Wasser verdünnten Ammoniak erhielt man 6—8 g schwarze Substanz und 1 g reinen Harnstoff.

Hierdurch ist die Synthese des Harnstoffs auf kaltem Wege durch Verbindung der Elemente der Kohlensäure und des Ammoniaks unter dem Einfluſs der Elektrizität realisiert. (C. r. **101**. 432—33. [10.] August.)

M. v. Stojentin, *Über die Einwirkung von Äthoxalchlorid auf Abkömmlinge des Harnstoffs und Guanidins.* 1. Einwirkung auf Diphenylsulfoharnstoff (Thiocarbanilidothiooxanilid), Paranitroanilin, Diphenylparabansäure = Diphenyloxalharnstoff; Dinitrophenylparabansäure; Bildung von Oxalyltriphenylguanidin aus Thiocarbanilidothiooxanilid; Verbindung $C_{14}H_{18}N_4O_3$.

2. *Einwirkung auf Monophenylthioharnstoff (Oxalyldiphenyldithiobiuret).*

3. *Einwirkung auf Monophenylharnstoff*; Phenylcarboxäthylharnstoff oder Phenylallophansäureäther; Monophenylparabansäure = Monophenyloxalylharnstoff.

4. Einwirkung auf β-Diphenylharnstoff (Diphenylparabansäure oder Diphenyloxalylharnstoff).

5. Einwirkung auf Triphenylguanidin (Carbonyltriphenylguanidin).

In einem Schlufswort giebt der Vf. einen Gesamtüberblick über die verschiedenen Wirkungsweisen des Äthoxalylchlorids.

I. Auf *Diphenylsulfoharnstoff* wirkt Äthoxalylchlorid in der Weise ein, dafs es, unter Spaltung in Kohlensäure und Chloräthyl, Carbonyl abgiebt, welches letztere an die Stelle von Anilid und eines sich mit demselben zu Anilin verbindenden, Wasserstoffatomes tritt. Dadurch entsteht, unter Beteiligung zweier Moleküle Diphenylsulfoharnstoff, die Verbindung:

$$\begin{cases} CO.N\begin{cases} C_6H_5 \\ (CS.NH.C_6H_5)' \end{cases} \\ CS.NH.C_6H_5 \end{cases},$$

welche gemäfs ihrer mutmafslichen Konstitution *Thiocarbanilidothiooxanilid* genannt wurde.

Die Entstehung desselben veranschaulicht die nachstehende Gleichung:

$$CS\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases} + \begin{cases} CO.OC_2H_5 \\ CO.Cl \end{cases} = \begin{cases} CO.N\begin{cases} C_6H_5 \\ (CS.NH.C_6H_5)' \end{cases} \\ CS.NHC_6H_5 \end{cases}$$
$$CS\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$
$$+ CO_2 + C_2H_5Cl + NH_2C_2H_5.$$

Dafs diese Konstitution der in Rede stehenden Verbindung zukommt, wurde durch das Verhalten derselben gegen salpetersaures Silber für sich oder in Gegenwart von Anilin bewiesen, in welchen Fällen Diphenylparabansäure, resp. Oxalyltriphenylguanidin, entsteht.

II. Die Reaktion von Äthoxalylchlorid auf *Monophenylthioharnstoff* besteht darin, dafs aus zwei Molekülen des letzteren die Elemente eines Moleküls Ammoniak ($NH_3 + H$) austreten, und ferner zwei Wasserstoffatome durch Oxalyl $(C_2O_2)''$ ersetzt werden; es resultiert die Verbindung, deren Konstitution durch die Formel:

$$N\begin{Bmatrix} H \\ CS.N.C_6H_5 \\ CS.N.C_6H_5 \end{Bmatrix}(C_2H_2)''$$

ausgedrückt wird. Sie wurde demgemäfs *Oxalyldiphenyldithiobiuret* genannt.

Ihre Entstehung erhellt aus nachstehender Gleichung:

$$CS\begin{cases} NH_2 \\ NH.C_6H_5 \end{cases} + \begin{cases} CO.OC_2H_5 \\ CO.Cl \end{cases} = N\begin{Bmatrix} H \\ CS.N.C_6H_5 \\ CS.N.C_6H_5 \end{Bmatrix}(C_2O_2)''$$
$$CS\begin{cases} NH_2 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$
$$+ C_2H_5.Cl + NH_3 + H_2O.$$

III. Durch Behandeln von *Monophenylharnstoff* mit Äthoxalylchlorid bilden sich zu gleicher Zeit zwei Produkte, in gröfserer Menge: *Phenylcarboxäthylharnstoff = Monophenylallophansäureäther*, sodann als Nebenprodukt *Monophenylparabansäure = Monophenyloxalylharnstoff.*

Die Entstehung beider wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

a. $CO\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH_2\end{cases} + \begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.Cl\end{cases} = CO\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.CO.O.C_2H_5\end{cases} + CO + HCl.$

b. $CO\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH_2\end{cases} + \begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.Cl\end{cases} = CO\begin{cases}N.C_6H_5(C_2O_2)''\\NH\end{cases} + C_2H_5.Cl + H_2O.$

Bei der ersten Reaktion ist auffällig, dafs hier Äthoxalylchlorid ganz analog dem Chlorkohlensäureäther einwirkt.

IV. Mit *Diphenylharnstoff* giebt Äthoxalylchlorid in glatter Reaktion *Diphenylparabansäure*, d. i. *Diphenyloxalylharnstoff*, indem an die Stelle zweier Wasserstoffatome des Diphenylharnstoffes Oxalyl, $(C_2O_2)''$, tritt, also:

$$CO\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases} + \begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.Cl\end{cases} = CO\begin{cases}N.C_6H_5.CO\\N.C_6H_5.CO\end{cases} + C_2H_5.Cl + H_2O.$$

V. Auf *Triphenylguanidin* endlich wirkt Äthoxalylchlorid in der Weise ein, dafs zwei Atome Wasserstoff des Guanidins durch Carboxyl ersetzt werden, wodurch *Carbonyltriphenylguanidin*, und zwar das salzsaure Salz desselben, resultiert, mutmafslich nach der folgenden Gleichung:

$$C(N.C_6H_5)\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases} + \begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.Cl\\CO.OC_2H_5\\CO.Cl\end{cases}$$

$$= C(N.C_6H_5)\begin{cases}N\\N\end{cases}\Big\}\begin{matrix}.\ C_6H_5\\CO.\\.\ C_6H_5\end{matrix} HCl + CO + HCl + \begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.OC_2H_5\end{cases}.$$

Durch die Einwirkung von Silbernitrat auf obiges Produkt wurde das salpetersaure Salz des Carbonyltriphenylguanidins erhalten.

Aus diesen Reaktionen ergiebt sich, dafs das Äthoxalylchlorid auf analog konstituierte Verbindungen in verschiedenster Weise einwirkt, dafs es sogar in ein und dasselbe Produkt einerseits Carboxäthyl, andererseits Oxalyl einführt, und dafs es ferner den Eintritt von Carbonyl an Stelle von zwei Atomen Wasserstoff bewirken kann, unter Bildung kompliziert zusammengesetzter Verbindungen. Jedenfalls zeigen diese Versuche, wie mannigfaltig die Wirkuugen des Äthoxalylchlorids auf organische, stickstoffhaltige Verbindungen sind. (Journ. prakt. Chem. **32**. 1—32. Ende Juli. Leipzig.)

E. Louise, *Einwirkung von Wärme auf Benzylmesitylen*. Das Benzylmesitylen ist ein verhältnismäfsig unbeständiger Kohlenwasserstoff. In Rotglühhitze wird er vollständig umgewandelt. Es entstehen Anthracenkohlenwasserstoffe von abnehmender Kondensation und aufserdem noch einfachere Kohlenwasserstoffe, deren Natur sich voraussehen läfst, und auf die deshalb keine Rücksicht genommen wurde. Die pyrogene Zersetzung wurde bewirkt, indem man den Dampf des Benzylmesitylens mit einer Geschwindigkeit von etwa 5 g in der Minute durch eine mit Bimssteinstücken gefüllte rotglühende Glasröhre leitete. Die durch Abkühlung erhaltene teerige Masse wurde destilliert und gab bei 360° eine helle Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer wachsartigen gelben Masse erstarrt; diese ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welche sich durch fraktionierte Destillation sehr schwer trennen lassen, sobald man nur mit geringen Mengen arbeitet. Unverändertes Benzylmesitylen konnte darin nicht nachgewiesen werden; dagegen wurden α-Dimethylanthracen und β-Dimethylanthracen isoliert, aus denen die entsprechenden Chinone gewonnen wurden. (Bull. Paris **44**. 177—183. 5. September, Par. Soc. Chim.)

Karl Auwers, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Pseudocumenols und des Pseudocumidins*. Das für die Versuche erforderliche *Pseudocumenol* wurde aus dem schwefelsauren Pseudocumidin gewonnen, indem die Lösung desselben nach Zusatz der äquivalenten Menge Kaliumnitrit langsam auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erhitzt wird, worauf das als dunkle Ölschicht ausgeschiedene Phenol sich leicht mit Wasserdämpfen übertreiben läfst. Zur Reinigung wird das Phenol in verdünnter Natronlauge gelöst und aus dem Filtrat mit Salzsäure wieder gefällt, es scheidet sich hierbei in gelblich-weifsen feinen Nädelchen aus, die in den einzelnen Fällen bei 70 bis 71°, 72 und 72—73° schmolzen. — Völlig reines Pseudocumenol erhält man durch langsame Verdunstung seiner alkoholischen Lösung in langen, glänzenden farblos-durchsichtigen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 73—74° liegt, und welche bei 232° sieden.

Bei der Einwirkung von Chloroform und Alkali auf das Pseudocumenol in den von Reimer und Tiemann angegebenen Verhältnissen findet Verharzung statt, andererseits bleibt bei zu grofser Verdünnung der gröfste Teil des Pseudocumenols unverändert. Löst man 20 g Pseudocumenol und 40 g Ätznatron in 1 l Wasser und digeriert die Lösung

unter allmählichem Zusatz von 40 g Chloroform ca. 3 Stunden am Rückflufskühler, so scheidet Salzsäure aus der Reaktionsmasse ein hellgelbes Öl ab, welches zwei Körper enthält, welche man durch Natronlauge trennen kann. Der eine derselben ist *Trimethyl-o-Oxybenzaldehyd*, $C_6H.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{5}{C}HO.\overset{6}{O}H$; derselbe krystallisiert in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 105—106°, welche unzersetzt sublimieren. Der Aldehyd zeigt alle Eigenschaften, die für die o-Oxyaldehyde in Gegensatz zu den p-Oxyaldehyden charakteristisch sind. Mit Eisenchlorid z. B. giebt er eine starke Blaufärbung. Es gelang nicht, die entsprechende Oxysäure darzustellen. In beträchtlich gröfserer Menge, als der Oxyaldehyd, entsteht bei der Chloroformreaktion der Körper $C_{10}H_{12}Cl_2O$, welcher bei Behandlung des Destillates mit Natronlauge zurückbleibt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 98°; eigentümlich ist der Verbindung ein angenehmer aromatischer Geruch. Bei der Digestion des Pseudocumenols (5 g) und Ätznatron (9 g) mit (16 g) Bromoform entsteht neben dem Oxyaldehyd das bei 105° schmelzende Bromid $C_{10}H_{12}Br_2O$ in farblosen glänzenden Prismen. — Der Ausdehnung der Reaktion auf das Jodoform treten Schwierigkeiten entgegen; zwar verhält sich das Jodoform analog dem Chloroform, nur ist seine Wirkung eine bedeutend schwächere. In dem alkalischen Auszuge des bei der Destillation des Reaktionsproduktes mit Wasserdämpfen erhaltenen Destillates fand sich auch in diesem Falle der Oxyaldehyd; neben dem Jodoform blieb eine geringe Menge eines zweiten Körpers ungelöst zurück, doch gelang es nicht, die beiden Substanzen wegen der grofsen Ähnlichkeit ihres Verhaltens voneinander zu trennen. Der *Pseudocumenolmethyläther*, aus Pseudocumenol, Ätzkali und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung gewonnen, siedet bei 209—211°; zur Gewinnung seines *Bromderivates* wird der Äther tropfenweise mit Brom versetzt, bis die Gasentwicklung aufhört, und das Reaktionsprodukt zu einer festen Masse erstarrt. Der *Dibrompseudocumenolmethyläther*, $C_{10}H_{12}Br_2O = C_6.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{2}{B}r.\overset{5}{B}r.\overset{6}{O}CH_3$, schmilzt konstant bei 96°. Derselbe Äther entsteht auch bei der Methylierung des Dibrompseudocumenols.

Von den Versuchen, welche der Vf. angestellt hat, um die Konstitution obiger Halogenverbindungen $C_{10}H_{12}H_2O$ zu ergründen, seien folgende hier erwähnt. Trimethylsalicylaldehyd mit Phosphorpentachlorid liefert eine zähe Masse, aus der sich mit Wasserdampf unverändert Oxyaldehyd entfernen läfst, während eine chlorhaltige Materie zurückbleibt, die aus Eisessig in krystallinischem Zustande erhalten werden kann. Die Nichtflüchtigkeit mit Wasserdampf, sowie der höhere Schmelzpunkt beweisen jedoch deutlich, dafs die Substanz von dem Chlorid $C_{10}H_{13}Cl_2O$ verschieden ist. — Der Bildungsweise der Substanzen zufolge liegt es am nächsten, abgesehen von der Auffassung $C_6H.(CH_3)_3\begin{cases}OH\\CHX_2\end{cases}$, an die Formel $C_6(CH_3)_3H_2O.CHXJ$ zu denken. Läfst man jedoch Chloroform auf Kaliumpseudocumenolat mit oder ohne Zusatz von Alkohol im geschlossenen Rohr einwirken, so erhält man trotz vielfacher Abänderung der Mengenverhältnisse nie ausschliefslich die Chlorverbindung, sondern stets ein Gemenge derselben mit Oxyaldehyd und unverändertem Pseudocumenol. Ein Körper von der gedachten Konstitution $C_6(CH_3)_3H_2O.CHX_2$ wird bei der Reduktion den Pseudocumenolmethyläther liefern. Bei der Reduktion des Chlorkörpers in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, am schnellsten bei 70°, erhält man ein schwach bräunlich gefärbtes Öl, welches bei längerem Stehen an der Luft harzig wird, und aus welchem charakterisierte Verbindungen nicht isoliert wurden. — Dem Bromkörper wird bei etwa 50—60° durch alkoholisches Kali Brom entzogen, doch verharzt gleichfalls das Reaktionsprodukt hierbei sehr stark. Durch Alkali oder Wasserdampf läfst sich aus dem Harz ein Körper trennen, in welchem noch Brom nachzuweisen war. — Mit konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure auf 120—130° erhitzt, bildet das Chlorid und das Bromid dunkle amorphe Massen, welche halogenhaltig sind. — Durch Kaliumpermanganat wird die Chlorverbindung leicht oxydiert; es wurden weifse Krystallnadeln erhalten, welche den Charakter einer Säure zeigten, sich aber als chlorhaltig erwiesen.

Die Versuche haben die Konstitution der Körper nicht klargelegt; sicher ist, dafs sie noch das Phenolhydroxyl enthalten, und dafs diese (OH)-Gruppe nicht intakt ist, sondern dafs die Halogenverbindungen Äther des Pseudocumenols sind, endlich dafs sich wenigstens ein Halogenatom in einer Seitenkette befindet. Es ist auch nicht erwiesen, dafs das Molekulargewicht der fraglichen Substanzen wirklich durch die einfachste empirische Formel $C_{10}H_{12}X_2O$ und nicht etwa durch ein Multiplum derselben ausgedrückt wird.

Bei der Behandlung des gewöhnlichen Phenols mit Chloroform und Alkali wurden in dem aus der alkalischen Reaktionsflüssigkeit mit Wasserdampf übergetriebenen Destillate sehr geringe Mengen einer ebenfalls chlorhaltigen Substanz neben Triphenylorthoameisensäureäther nachgewiesen.

Ein zweiwertiges Phenol aus dem Pseudocumenol zu erhalten, gelang nicht vollkommen. Wird Brompseudocumenol mit Ätzkali zusammengebracht, so tritt keine Reaktion ein, wenn man die Masse eben im Schmelzfluſs erhält; steigert man aber die Temperatur, so verkohlt die Substanz rasch.

Ein zweiter Weg zur Erlangung des zweiwertigen Phenols bietet sich der Theorie nach in der folgeweisen Nitrierung, Amidierung und Hydroxylierung des Pseudocumenols.

Durch Nitrierung des Pseudocumenols mittels rauchender Salpetersäure wird der *m-Nitropseudocumenolsalpetersäureäther*, $C_9H_{10}N_2O_5 = C_6H.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{6}{O}.NO_2$, dargestellt, welcher bei 84° unter Zersetzung schmilzt und sich durch seine groſse Zersetzlichkeit auszeichnet. In wässerigen Alkalien löst sich das Dinitroprodukt in der Kälte nur spurenweis, leicht dagegen mit roter Farbe beim Erwärmen auf, doch erleidet es hierbei eine Zersetzung. Durch Eindampfen der alkoholischen Lösung des Äthers auf dem Wasserbade erhält man nach geeigneter Reinigung des Reaktionsproduktes, das *m-Nitropseudocumenol*, $C_9H_{11}NO_3 = C_6H.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{6}{N}O_2.OH$, in rotgelben, fettglänzenden Nadeln und Prismen vom Schmelpunkt 48°. Später wurde gefunden, daſs dasselbe Nitropseudocumenol entsteht, sobald der Ester in kaltem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit stärkster wässeriger Salzsäure versetzt und das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wird, bis der Alkohol verdunstet ist. Die Nitroverbindung löst sich in Ätzalkalien mit tiefroter Farbe auf, desgleichen in deren Carbonaten und Ammoniak.

Zinn und Salzsäure reduziert das Nitropseudocumenol zu einer Base, welche als *m-Amidopseudocumenol* anzusehen ist. In reinem Zustande wird sie aus Äther in feinen, weiſsen Nadeln erhalten, welche bei 164—165° schmelzen und bei gewöhnlichem Druck unter partieller Zersetzung sublimierbar sind; nitrosohaltige Schwefelsäure färbt die Base rotviolett. Diese Eigenschaften beweisen ihre Identität mit dem LIEBERMANN'schen Oxycumidin. Der Salpetersäureester, in Eisessig gelöst und mit stärkster wässeriger Salzsäure versetzt, spaltet salpetrige Säure ab; auf Zusatz von Zinn erhält man unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung salpetrige Säure, und man hat im entzinnten Filtrate eine Lösung des salzsauren Amidopseudocumenols. Aus diesem Amidophenol läſst sich mittels salpetriger Säure das entsprechende zweiwertige Phenol gewinnen, welches sich an der Luft sehr bald durch Oxydation stark violett färbt.

Bei der Nitrierung des Pseudocumenolmethyläthers durch rauchende Salpetersäure bildet sich als Hauptprodukt der oben beschriebene Salpetersäureäther. Wird m-Nitropseudocumenol, Jodmethyl und Ätzkali in Methylalkohol gelöst und digeriert, so entsteht der bei 41—42° schmelzende *m-Nitropseudocumenolmethyläther*, $C_{10}H_{13}NO_3 = C_6H.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{6}{O}CH_3$. Läſst man alkoholisches Ammoniak auf den Salpetersäureäther des Nitropseudocumenols einwirken, so erhält man zunächst das unbeständige rotgelbe Ammoniaksalz einer neuen Verbindung, welches beim Umkrystallisieren aus heiſsem Alkohol Ammoniak verliert. Die hierbei restierenden gelben, bei 112° schmelzenden Nadeln sind ein Isomeres des obigen Salpetersäureäthers und enthalten die Nitrogruppen im Kern: $C_6.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{5}{N}O_2.\overset{6}{O}H$. Derselbe Körper bildet sich beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Lösung des Salpetersäureäthers oder über den gepulverten Äther.

Das bei der Darstellung des Pseudocumenols aus dem Pseudocumidin stets auftretende harzige Überprodukt enthält einen bei 173° schmelzenden Körper, welcher sich in ausgebildeten hexagonalen Krystallen mit Diamantglanz aus der essigsauren Mutterlauge absetzt. Die Analysen gaben Zahlen, welche auf ein *Dipseudocumenol*, $C_{18}H_{22}O_2$, stimmen. Auch dieser Körper läſst sich nicht glatt nitrieren; Brom führt denselben in *Dibromdipseudocumenol*: $\begin{matrix} C_6Br.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{6}{O}H \\ C_6Br.CH_3.CH_3.CH_3.OH \end{matrix}$, über, welches bei 186—187° schmilzt. Der *Dipseudocumenoldimethyläther*, aus Dipseudocumenol und Jodmethyl erhalten, schmilzt bei 126°. Das Dipseudocumenol bildet sich auch bei einer ganzen Reihe von Umwandlungsprozessen des Pseudocumidins und des Pseudocumenols, wenn bei denselben eine höhere Temperatur herrscht, und eine Verharzung eintritt. Andererseits giebt es eine ganze Reihe von Reaktionen, bei denen es als Hauptprodukt auftritt, z. B. unter dem Einfluſs von kalter oder schwach erwärmter Salpetersäure auf Pseudocumenol, oder beim Erwärmen des Phenols mit verdünntem Eisenchlorid. Eine der glattesten Kondensationen des Pseudocumenols zu dem Dipseudocumenol vollzieht sich durch Einwirkung von einer eisessigsauren Kaliumdichromatlösung auf das in Eisessig gelöste Phenol. Diese Fähigkeit, sich zu kondensieren, geht den Derivaten des Pseudocumenols ab, oder kommt ihnen nur in ganz geringem Maſse zu.

Nach den im Vorstehenden aufgeführten Beobachtungen zeigt das Pseudocumenol drei Eigenschaften, die es von den meisten anderen, bezw. soweit bis jetzt bekannt, Phenolen unterscheiden: 1. sich unter dem Einfluſs oxydierender Agenzien zu kondensieren (wie das Thymol und die beiden Naphtole), 2. unter der Einwirkung vom Chloro- oder Bromoform auf seine alkalische Lösung neben einem Oxyaldehyd eigentümliche halogenhaltige Verbindungen zu liefern, und 3. sich nicht glatt, direkt und ausschlieſslich im Kern nitrieren zu lassen, sondern auch die denselben vertretenden Alkyle durch die Nitrogruppe ersetzt werden.

Das *Pseudocumidin* schmilzt bei 63° und siedet bei 234°, seine Acetylverbindung, das *Acetpseudocumid* schmilzt bei 164° und siedet über 360°, das *o-Nitroacetpseudocumid* schmilzt bei 202—204°. Trägt man letzteres in ein Gemenge von roter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure ein, oder behandelt man direkt das Acetpseudocumid in gleicher Weise, so bilden sich die bei 280° schmelzenden Nadeln des *Dinitroacetpseudocumids*, $C_{11}H_{12}N_3O_5 = C_6.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{5}{N}O_2.\overset{6}{N}H.C_2H_3O$, welche sich wässerigen Alkalien gegenüber sehr beständig erweisen. Mischt man die Substanz mit feingepulvertem Ätznatron und destilliert das mit wenig Alkohol befeuchtete Gemenge, so tritt eine tiefer gehende Zersetzung ein: Ammoniak spaltet sich ab, das Destillat besteht aus einer gelben Flüssigkeit, welche durch Salzsäure violett gefärbt wird. Löst man das Dinitroacetpseudocumid in konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt auf 100°, so werden durch Zusatz von Wasser orangegelbe, glänzende Nadeln des *Dinitropseudocumidins*, $C_6.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{5}{N}O_2.\overset{6}{N}H_2$, vom Schmelzpunkt 183°, ausgeschieden. Aus den Lösungen der Verbindung in konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure fällt vorsichtiger Wasserzusatz weiſse krystallisierte Salze aus, die durch viel Wasser zersetzt werden.

Das Dinitropseudocumidin wird durch Zinn und Salzsäure in der Wärme reduziert: beim Konzentrieren der vom Zinn befreiten salzsauren Flüssigkeit findet eine intensive Violettfärbung derselben statt, weshalb das Eindampfen im Schwefelwasserstoffstrom zu geschehen hat. Bei genügender Konzentration scheidet sich der neue Körper in kleinen stark glänzenden durchsichtigen Blättchen und Prismen aus, die aus heiſser Salzsäure umkrystallisiert werden können. In trockner Luft bleibt die Verbindung unverändert, in feuchter färbt sie sich lichtgrau bis dunkelgrau. Die wässerige Lösung nimmt beim Stehen an der Luft ziemlich rasch, sofort bei Gegenwart einer Spur eines oxydierenden Mittels eine dunkelviolette Färbung an. Die Verbindung ist das salzsaure Salz einer Base; diese wird durch Alkalien in feinen seideglänzenden Nädelchen, welche sich rasch orangegelb färben, aus dem Chlorid frei gemacht. Die Bildungsweise, sowie die Eigenschaften des Körpers lassen in ihm am ehesten eine Triamidoverbindung vermuten, doch stehen die gewonnenen analytischen Ergebnisse mit dieser Annahme nicht in Einklang, vielmehr stimmen jene besser auf eine Diamidoverbindung von der Formel $C_9H_{14}N_2.2HCl$. Durch Reduktion der Acetylverbindung des Dinitropseudocumidins mit Zinn und Salzsäure entsteht zunächst das zweifach salzsaure Salz des *Amidopseudocumylenäthenylamidins*, $C_{11}H_{15}N_3.2HCl + aq$, welches ein in kaltem Wasser schwer lösliches Platindoppelsalz, $C_{11}H_{15}N_3.2HCl.PtCl_4 + aq$, liefert, und beim Versetzen mit soviel Kalilauge, daſs die Lösung noch deutlich sauer reagiert, in das einfach saure Salz, $C_{11}H_{15}N_3 + HCl + 2aq$, übergeht; das Platinsalz dieses Chlorids ist identisch mit dem aus dem zweifachsauren Salz entstandenen Platindoppelsalz. Die freie Base $C_{11}H_{15}N_3 + 2aq$ wird aus dem Chlorid durch einen Überschuſs von Alkali in Freiheit gesetzt und krystallisiert in schwach gelblich gefärbten, rosettförmig verwachsenen Blättchen, welche kurz vor 215° erweichen und bei 215—218° schmelzen. Ihre Konstitution kann durch die Formel $C_6.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.NH_2\langle\overset{5\,6}{NH\atop N}\rangle C.CH_3$ wieder gegeben werden. (Inaug.-Dissertat. 12. Aug. Berlin. I. Chemisches Laboratorium der Berliner Universität.)

Rudolf Hefelmann, *I. Über die Entschwefelung einiger Thioharnstoffe mittels Quecksilbercyanid.* Durch die im folgenden niedergelegten Beobachtungen sollte festgestellt werden, inwieweit die von LAUBENHEIMER (81. 53) aufgefundene Methode, das Sulfocarbanalid mittels alkoholischen Quecksilbercyanids zu entschwefeln, auch für andere Thiocarbamide anwendbar sei. — Zur genaueren Charakterisierung des von LAUBENHEIMER dargestellten Hydrocyancarbodiphenylimids wurde das Verhalten der Verbindung verschiedenen Reagenzien gegenüber studiert. Es wurde auch festgestellt, daſs das Sulfocarbanilid mittels Quecksilbercyanid in Gegenwart von Ammoniak nicht in ein phenyliertes Guanidin, sondern in den LAUBENHEIMER'schen Körper übergehe. Auch vermag letzterer nicht die Elemente des Schwefelwasserstoffs zu inkorporieren, wie es das Carbodiphenylimid thut; ein Beweis dafür, daſs das Hydrocyancarbodiphenylimid nicht als blausaures

Salz des Carbodiphenylimids aufgefafst werden kann, und dafs der eine Anilidrest bei der Entschweflung des Sulfocarbanilids völlig intakt bleibt, oder dafs durch Einwirkung von überschüssiger Blausäure auf Carbodiphenylimid der Wasserstoff derselben als Amidwasserstoff aufgenommen wird. Damit stimmt auch das Verhalten des Hydrocyancarbodiphenylimids gegen salpetrige Säure überein, wodurch kein Nitrosoderivat erhalten werden konnte. Vf. erklärt sich für die LAUBENHEIMER'sche Formel des Hydrocyancarbodiphenylimids, in welchem ein H-Atom als Amidwasserstoff vorhanden, und die Cyangruppe direkt mit dem Kohlenstoff verbunden ist. Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid setzt sich mit dem Hydrocyancarbodiphenylimid in das bei 119—120° schmelzende *Acetylderivat*: $CN-C\begin{cases}N.C_6H_5(C_2H_3O)\\NC_6H_5\end{cases}$, *Benzoylchlorid*, in das bei 159° schmelzende *Benzoylderivat* um. Eine Lösung des Diphenylimids in Eisessig giebt mit überschüssigem Brom in der Kälte versetzt das *Hydrocyancarbodibromdiphenylimid*, $CN-C\begin{cases}NH.C_6H_4Br\\N.C_6H_4Br\end{cases}$, welches in gelblichweifsen feinen prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 178° krystallisiert.

Wird der Di-p-Tolylthioharnstoff mittels Cyanquecksilber entschwefelt, so entstehen die weifsgrünlichen Krystalle des bei 124° schmelzenden *Hydrocyancarbodi-p-Tolylimids*, $CN-C\begin{cases}NH.C_6H_4.CH_3\\N.C_6H_4.CH_3\end{cases}$, dessen Monoacetylderivat bei 99—100° schmilzt. In gleicher Weise geht der Di-o-Tolylthioharnstoff (sowohl nach GIRARD's Angabe, aus o-Toluidin und Schwefelkohlenstoff, als auch nach MALY, aus Allylsenföl und o-Toluidin darstellt) bei der Entschweflung mit Quecksilbercyanid in *Hydrocyancarbodi-o-Tolylimid* über. Der Körper ist, wie die entsprechende Paraverbindung, dimorph und schmilzt bei 105,6°; sein Monoacetylderivat besitzt den Schmelzpunkt 131°.

Das *Hydrocyancarbo-β-Dinaphtylimid*, $CN-C\begin{cases}NH.C_{10}H_7\\NC_{10}H_7\end{cases}$, schmilzt bei 166°. Auch der α-Dinaphtylthioharnstoff liefert mit Quecksilbercyanid zersetzt einen dem Hydrocyancarbo-β-Dinaphtylimid analogen Körper, welcher indessen wegen des ihm anhaftenden braunen Harzes nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustande gewonnen werden konnte. Das *Acetylderivat* des Hydrocyancarbo-β-Dinaphtylimids schmilzt bei 141°, das *Benzoylderivat* (gelbe prismatische Krystalle) bei 187—188°. Der *Dipseudocumidylthioharnstoff* ergab bei der Entschweflung mit Cyanquecksilber einen Körper, dessen Habitus und Löslichkeitsverhältnis, sowie namentlich auch chemisches Verhalten ihn als Homologon des Hydrocyancarbodiphenylimids unzweideutig erkennen liefsen. Aber selbst bei wochenlangem Sieden der alkoholischen Lösungen des Thioharnstoffs und Cyanquecksilbers konnten die letzten Reste des Schwefels und Quecksilbers nicht eliminiert werden. Der Schmelzpunkt schwankte zwischen 130—140°, derjenige der Acetylverbindung lag bei 131 bis 132°. Während ersteres Produkt schwefelgelbe Nadeln darstellt, krystallisiert letztere in gelben Prismen.

Bei den Thioharnstoffen, welche eine aromatische und eine aliphatische Gruppe enthalten, gelang die Umwandlung in eine Hydrocyancarbodialkylimidverbindung mittels Cyanquecksilber nicht; es scheint, als ob bei den gemischten Thioharnstoffen das Quecksilbercyanid genau so wie das Oxyd wirke und den Schwefel einfach durch Sauerstoff mit Zuhilfenahme von 1 Mol. Wasser ersetze. Aus Allylphenylthioharnstoff entstand der entsprechende Oxyharnstoff, desgleichen aus Piperidylphenylthioharnstoff. Der Methyldiphenylthioharnstoff wird durch Quecksilbercyanid nicht völlig entschwefelt (vgl. GEBHARDT, Ber. Chem. Ges. **17**. 2090).

Bei der Einwirkung von Quecksilbercyanid auf Monophenylthioharnstoff bildet sich Phenylharnstoff. Die mono- und disubstituierten Thioharnstoffe aus der aliphatischen Reihe liefsen sich mit Cyanquecksilber nicht vollständig entschwefeln; es krystallisierten aus den alkoholischen Lösungen Doppelverbindungen der teilweise noch intakten und teilweise schon entschwefelten Thioharnstoffe mit Quecksilbercyanid, welche je nach der Dauer der Reaktion wechselnde Mengen Quecksilber enthielten.

II. Beiträge zur Kenntnis des Sulfobenzids. Das Sulfobenzid erhält man am besten, wenn man die aus mäfsig erwärmter rauchender, krystallisierter Schwefelsäure entweichenden Anhydriddämpfe so lange in schwach abgekühltes überschüssiges Benzol leitet, bis die über dem gebildeten zähflüssigen Liquidum stehende Benzolschicht nur noch einen Millimeter Höhe hat. Den in die Sulfoverbindungen übergeführten Anteil gieſst man unter beständigem Umrühren in kaltes Wasser ein, worauf sich das Sulfobenzid krystallisiert ausscheidet. Aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert oder vorsichtig sublimiert, stellt es rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 128° dar. Die Ausbeute beträgt 19 bis 20%.

Zur Darstellung der Nitro- und Amidoverbindungen des Sulfobenzids empfehlen sich die Vorschriften von GERICKE (Lieb. Ann. **99**. 389 u. **100**. 207): Behandlung des Sulfo-

benzids mit rauchender, resp. Salpeterschwefelsäure und Reduktion der Nitrokörper mit alkoholischem Ammoniumsulfid.

Bei der Einwirkung von Monoamidophenylsulfon mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid entsteht das *Monoamidoacetylphenylsulfon*, $SO_2\langle^{C_6H_4NH(C_2H_3O)}_{C_6H_5}$, in feinen durchsichtigen Nadeln oder rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 140°, welches durch rote rauchende Salpetersäure in Sulfobenzid zurückverwandelt wird; auch bei der Destillation des Amidosulfobenzids, wie der acetylierten Base bildet sich das Sulfobenzid. — Das Diamidophenylsulfon geht bei der nämlichen Behandlung in *Diamidoacetylphenylsulfon* $SO_2[NC_6H_4(C_2H_3O)]_2$ über; dieses schmilzt bei 211°.

Beide Amidobasen verhalten sich gegen Benzoylchlorid wie gegen Essigsäureanhydrid; gegen Chloroform und alkoholisches Kali zeigten sich dieselben völlig indifferent.

Versetzt man äquimolekulare Mengen des in kaltem Wasser schwerlöelichen salzsauren Amidosulfobenzids, Kaliumnitrits und Salzsäure mit viel Wasser, so entsteht beim Erwärmen eine Gelbfärbung und darauf Stiffstoffentwicklung. Man erhält aus der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit Nadeln vom Schmelzpunkt 161°, welche die Charaktere der Phenole zeigen und durch die Elementaranalyse sich als *Monoxyphenylsulfon*, $SO_2{}^{C_6H_4OH}_{C_6H_5}$, erwiesen. Die Lösung desselben in Eisessig wird durch Brom in *Dibrommonoxysulfon* $SO_2\langle^{C_6H_2Br_2OH}_{C_6H_5}$, Schmelzpunkt 154°, übergeführt; letzteres verhält sich wie eine Säure. — Die bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Monoamidophenylsulfon sich bildende intermediäre Diazoverbindung detoniert lebhaft auf erhitztem Platinblech, läfst sich aber ohne Gefahr längere Zeit in trocknem Zustande aufbewahren.

Durch Einleiten von salpetriger Säure in einen Brei von 1 Mol. Diamidosulfobenzid und 4 Mol. Salzsäure bildet sich zunächst salzsaures Diazophenylsulfon in langen prismatischen Nadeln, welches man durch Erwärmen mit viel Wasser in das Phenol umwandeln kann. Dieses erwies sich als *Dioxyphenylsulfon*, $SO_2\langle^{C_6H_4(OH)}_{C_6H_4(OH)}$ und schmilzt bei 179°. Mit dem Oxysulfobenzid teilt es die Eigenschaft, Alkalicarbonate in der Hitze zu zersetzen und beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure schon bei 150° in Sulfonsäuren überzugehen. Mit Brom liefert es ein krystallinisch erstarrendes Oel; die Krystalle schmelzen bei 250—251° unter Bräunung. (Inaug.-Dissertat. 11. August 1885. Berlin. I. Chem. Laborat. der Universität.)

R. Nietzki und **Gall**, *Über Azonaphtalin*. Dasselbe haben die Vff. durch Zersetzung des Diazoazonaphtalins mit Alkohol dargestellt. Es geht bei der Reduktion in das farblose Hydrazonaphtalin über. Das Hydrazonaphtalin lagert sich bei der Behandlung mit Säuren in zwei isomere Basen von der Formel $\begin{matrix}C_{10}H_6NH_2\\|\\C_{10}H_6NH_2\end{matrix}$ um, welche als Naphtidin und Dinaphtylin bezeichnet werden. Das Naphtidin zeigt grofse Verwandtschaft mit dem Benzidin. Bei der Oxydation giebt es α-Naphtochinon und schliefslich Phtalsäure, während das Dinaphtylin kein α-Naphtachinon, wohl aber Phtalsäure bildet. Das Dinaphtylin spaltet beim Kochen mit Säuren sehr leicht Ammoniak ab und geht in einen Körper von der Formel $\begin{matrix}C_{10}H_6\\|\\C_{10}H_6\end{matrix}\!\!>\!NH$ über, welchen Vf. als das Carbazol der Naphtalinreihe betrachtet. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Strafsburg. 1885. 359.)

Perrenoud, *Über einige Harzsäuren aus der Familie der Abietineen*. Es existieren in den Harzen der Abietineen zwei sicher charakterisierte Säuren: die *Abietin-* und die *Pimarsäure*. Die erstere ist im amerikanischen Kolophonium und die zweite im Galipot- und Bordeaux-Kolophonium enthalten. Im Stammharze der Pinus picea, Pinus strobus, sowie im Wurzelharze von Pinus sylvestris finden wir Abietinsäure, im Stammharze dieses letzteren Baumes hingegen *Pimarsäure*. Diese zwei Säuren wurden durch Dietrich (Étude comparée sur l'acide abiétique et l'acide pimarique. Bern, Inauguraldissertation) und Ducommun (Étude sur les acides cristallisables des abiétinées. Bern, Inauguraldissertation) mittels neuer Methoden (Zentrifuge) dargestellt und nachher studiert. Als Resultate dieser Studien ist folgendes zu bemerken: Beide Säuren sind isomer und entsprechen der Formel $C_{40}H_{54}O_4$. Sie unterscheiden sich durch ihre Ammoniaksalze; die Abietinsäure liefert ein gelatinöses, nicht krystallisierbares Ammoniaksalz, die Pimarsäure hingegen ein saures Salz $C_{40}H_{53}(NH_4)O_4$, welches in sehr schönen Nadeln krystallisiert, und dessen Entstehung als Reaktion auf die Pimarsäure besonders gegenüber der Abietinsäure gelten kann. Die äufsere Form der Krystalle der zwei Säuren ist eine total verschiedene, ebenso ihre Schmelzpunkte: Abietinsäure, 165°, Pimarsäure, 148°.

Das amerikanische Kolophonium kann nicht, wie es MALY aufgestellt hat, als das Anhydrid der Abietinsäure betrachtet werden, sondern es präexistieren Krystalle und Harz in demselben, und das Harz wird durch den Alkohol nur erweicht und hierdurch die Krystallisation befördert. Das ursprüngliche Kolophonium enthält weniger Kohlenstoff, als die Abietinsäure, und kann somit nicht als Anhydrid derselben gelten; die Zahlen, die von MALY aufgestellt wurden, beruhen wahrscheinlich auf einem Gehalt des Harzes an Terpentinöl. Aus frischem sowie aus oxydiertem Terpentinöl kann keine kryst. Harzsäure erhalten werden, und es ist anzunehmen, dafs Terpentinöl und Harzsäuren nebeneinander und nicht auseinander entstehen, wenigstens wird aus Terpentinöl weder Abietin- noch Pimarsäure entstehen können. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Strafsburg. 1885. 373—374.)

J. Horbaczewski, *Über die durch Einwirkung von Salzsäure aus den Albuminoiden entstehenden Zersetzungsprodukte.* 2. Abhandlung. (Vergl. **79.** 615. 778.) *Elastin.* Reines Elastin wurde folgendermafsen dargestellt: Das aufs sorgfältigste auspräparierte und in kleine Stücke zerschnittene Nackenband vom Rind wurde durch 3—4 Tage mit häufig erneuertem Wasser gekocht. Nachher wurde dasselbe mit 1 p. c. Kalilauge und 10 p. c. Essigsäure in der Siedehitze behandelt. Endlich wurde mit 5 p. c. Salzsäure durch 24 Stunden in der Kälte mazeriert und nach jeder Behandlung mit Wasser ausgekocht. Nach dem Abpressen wurde mit 95 p. c. Alkohol und nach dem Entfernen des Alkohols mit Äther extrahiert. Da das Elastin auch nach acht Wochen langer Extraktion mit Äther im Extraktionsapparate noch immer Spuren von Fett enthielt, so wurde dasselbe schliefslich zu einem feinen Pulver zerstofsen und neuerdings mit Äther extrahirt. Nach zweiwöchentlicher abermaliger Extraction nahm der Äther nichts mehr auf, das Elastin war fettfrei.

Das so dargestellte Elastin repräsentierte ein schwach gelblich gefärbtes Pulver, welches die vollkommen unveränderten Formen der elastischen Fasern beibehalten hatte. Es war vollkommen schwefelfrei, enthielt nur eine geringe Menge Asche und zeigte folgende prozentische Zusammensetzung: (Mittel von neun gut stimmenden Analysen:) C 54,32, H 6,99, N 16,74.

Die Zersetzung dieses so gewonnenen Elastins wurde folgendermafsen vorgenommen. Es wurden Partien von Elastin in der Menge von $^1/_2$ kg mit 1 l Salzsäure von gewöhnlicher Konzentration, 1 l Wasser und 25 g Zinnchlorür bis zur vollständigen Lösung erwärmt und durch 72 Stunden ununterbrochen im Kolben mit Rückflufskühler erhitzt.

Einige Versuche wurden noch derart modifiziert, dafs auch flüchtige Produkte, die sich bei der Zersetzung bilden würden, aufgefangen werden konnten. Zu diesem Zwecke wurde der Rückflufskühler mittels eines U-Rohres mit einem anderen nach abwärts gerichteten Kühler, der in eine Vorlage mündete, in Verbindung gebracht.

Über die weitere Verarbeitung der erhaltenen Lösung vergleiche das Original. Es konnten daraus Krystalle erhalten werden, welche 31,74 p. c. Krystallwasser enthielten, und deren Analyse die empirische Formel $C_7 H_{17} N_2 O_2 Cl$ ergab. Glutaminsäure konnte nicht nachgewiesen werden; ferner fand man Leucin und Tyrosin, Glykokoll, Ammoniak und (wahrscheinlich) Amidovaleriansäure.

Obwohl diese Untersuchung noch unvollständig ist, lassen sich doch bereits aus derselben einige Schlüsse über die Stellung des Elastins unter den Albuminoiden ziehen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dafs das Elastin weder den Harnstoffen, noch dem leimgebenden Gewebe beigezählt werden kann. Bekanntlich sind die Ansichten verschiedener Forscher in dieser Richtung geteilt, und während die einen das Elastin für einen Hornstoff halten, glauben die anderen dasselbe als eine sich dem leimgebenden Gewebe nähernde Substanz betrachten zu müssen. Diese Untersuchung zeigt aber, dafs das Elastin sich vom Horngewebe und vom leimgebenden Gewebe wesentlich unterscheidet.

Während das Keratin dieselben Zersetzungsprodukte wie das Eiweifs liefert, nämlich Leucin, Tyrosin, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Glutaminsäure und Asparaginsäure, giebt das Elastin bei der gleichen Behandlung: Leucin, Glykokoll, (Amidovaleriansäure?) Tyrosin und Ammoniak. Durch das Fehlen der Glutaminsäure, Asparaginsäure und von Schwefelwasserstoff sowie Auftreten von Glykokoll (und Amidovaleriansäure?) und von nur wenig Tyrosin unter den Zersetzungsprodukten des Elastins, unterscheidet sich dasselbe scharf vom Keratin und vom Eiweifs.

Der Leim liefert bei der gleichen Behandlung: Leucin, Glykokoll, Glutaminsäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und unterscheidet sich demnach vom Elastin dadurch, dafs dieses keine Glutaminsäure und keinen Schwefelwasserstoff, dagegen Tyrosin (und Amidovaleriansäure?) als Zersetzungsprodukte giebt. Auch die nach der gleichen Methode untersuchte Substanz der Hornhaut unterscheidet sich vom Elastin, und zwar hauptsächlich dadurch, dafs sie Glutaminsäure liefert.

Das Elastin stimmt demnach mit keinem der bekannten, näher untersuchten Albuminoide überein und mufs daher infolge dessen als ein eigenartiges Albuminoid betrachtet werden. (Monh. f. Chem. **6.** 639—650. Ende Oktober. [16. Juli.] Wien.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Fausto Sestini, *Über die Beziehung zwischen dem Atomgewichte und der physiologischen Funktion der chemischen Elemente.* Wie es scheint, hat bisjetzt noch niemand die Stelle in betracht gezogen, welche im periodischen System MENDELEJEFF's diejenigen chemischen Elemente innehaben, die an der Bildung der organischen Substanz im Pflanzenprotoplasma teilnehmen; einige dieser Elemente sind, wie man jetzt weifs, den Pflanzen absolut notwendig, während andere wenigstens nützlich sind. Man hält heutzutage von den chemischen Elementen für die Pflanzen

	notwendig	nützlich
Elektronegativ	C = 12; N = 14; O = 16; P = 31; S = 32	Si = 28; Cl = 35,5.
Elektropositiv	H = 1; Mg = 24; K = 39; Ca = 40; Fe = 56	Na = 23; Mn = 55.

In Bezug auf die periodische Klassifikation der Elemente hat Vf. nun folgende Bemerkungen gemacht.

Alle den Pflanzen notwendigen Elemente gehören den vier ersten Serien an (siehe die Tabelle MENDELEJEFF's, welche sich in allen modernen Lehrbüchern findet), so dafs kein Element mit höherem Atomgewicht als 56 direkten Anteil an der Bildung der organischen Substanz nimmt oder thätig in den ewigen Kreislauf des Lebens tritt.

Diese Thatsache ist jedenfalls kein Zufall und kann nur eine gesetzliche Folge der intimen Konstitution der sog. elementaren Körper sein. Man könnte z. B. annehmen, dafs nur diejenigen chemischen Elemente, welche in ihren Atomen wenig Materie enthalten und folglich ein niedriges Atomgewicht haben, die nötige Beweglichkeit oder, anders gesagt, die Fähigkeit besitzen, in sich soviel Energie aufzuhäufen, um an den fortwährenden Substanzveränderungen, welche im Protoplasma lebender Wesen statthaben, teilnehmen zu können. Einstweilen können wir in der That diese Beziehung zwischen dem Atomgewicht und der physiologischen Bedeutung der Elemente nicht erklären; es ist jedoch zu hoffen, dafs mit dem Fortschritt der physikalisch-chemischen Studien diese und andere molekulardynamische Probleme eine befriedigende Erklärung finden werden.

Diejenigen Elemente, welche man bis jetzt als den Pflanzen nicht einmal nützlich ansieht, findet man hingegen doch in den Pflanzen. So Al = 27,3 in den Lykopodiaceen und Equiseteen; Li = 7 im Tabak und der Weinrebe; Fl = 19 in vielen wildwachsenden und angebauten Pflanzen. Es ist wahrscheinlich, dafs auch die wenigen bis jetzt nicht aufgefundenen werden in gröfserer oder geringerer Menge in der Asche dieser oder jener Pflanze angetroffen werden. Einige Elemente der 6. und 7. Serie finden sich in geringer Menge in der Asche einiger seltenen Pflanzen, wie Cu = 63; Zn = 65; Cs = 133; nur Br = 80 und J = 127 sind in gröfserer Menge in den Aschen der Seepflanzen, aber sie haben keine bestimmte physiologische Verrichtung — etwa wie man As = 75 im Organismus eines Menschen finden wird, der z. B. der Arsenikkur unterworfen ist; die Ausnahme, die diese Körper bilden würden, ist deshalb ohne nennenswerte Bedeutung.

Die meisten Körper (man könnte sagen alle), welche den auf die vier ersten Serien folgenden angehören, also von Cu = 63 bis Ur = 240, sind den Pflanzen und Tieren giftig. Ihre besondere Wirkung auf die Pflanzen ist wenig oder gar nicht untersucht. Die vor kurzem in der physiologischen Station von Tharand angestellten Versuche von F. NOBBE, P. BÄSSLER und H. WILL haben uns wichtige Kenntnisse über den Einfluſs des As, Pb und Zn auf die Pflanzen verschafft; man weifs nun, dafs das Arsen hauptsächlich auf die Wurzeln wirkt, deren Protoplasma zuerst in seinen osmotischen Verrichtungen gestört wird und sich dann zersetzt. Neueren Untersuchungen BAUMANN's zufolge verändert das Zink das grüne Protoplasma der Pflanzen, so dafs das Chlorophyll zersetzt wird, und der Assimilationsprozefs aufhört. Viele, um nicht zu sagen alle, löslichen Salze, welche Elemente mit einem höheren Atomgewichte als das Eisen enthalten, koagulieren, wie bekannt, die Proteïnkörper oder haben eine besondere schädliche Einwirkung auf die Tiere und gelten als mehr oder weniger antiseptisch; und wenn die unlöslichen Verbindungen auch in ziemlicher Menge durch den Verdauungsapparat gehen können, ohne bemerkenswerten Schaden zu bringen, so geschieht dies nur, weil sie nicht Anteil nehmen an den mechanischen Vorgängen der Verdauung, sondern nur mechanisch als fremde Körper wirken. (L. V.-St. **32**. 197—199.)

E. Maumené, *Beobachtungen über die Natur des Invertzuckers und die elektive Gärung.* 1. *Natur des Invertzuckers.* Der Vf. hat schon vor langer Zeit gezeigt, dafs dieses Gemenge mindestens drei Varietäten enthält, wonach man nicht mehr annehmen kann, dafs es aus gleichen Äquivalenten Glykose und Chylariose besteht. BOURQUELOT bestreitet das Argument, welches der Vf. aus der Unmöglichkeit gezogen hat, aus dem Invertzucker die Hälfte seines Gewichts Glykose als Chlornatriumglykosat zu extrahieren,

und behauptet, dafs man mehr als die doppelte Menge Glykosat erhalten könne, als der Vf. Der Vf. würde das Gegenteil behaupten, wenn er nicht wüfste, in wieviel verschiedenen Varietäten der Invertzucker auftreten kann; er hat gezeigt, dafs der als Chylariose bezeichnete Bestandteil dieses Zuckers durch verschiedene Einflüsse und allein auch durch die Zeit in Glykose übergehen kann. Er kann deshalb nicht behaupten, dafs irgend eine Varietät des Invertzuckers nicht die doppelte Menge Chlornatriumglykosat geben kann, als er mit einer anderen erhalten hat; allein die doppelte Menge bleibt immer noch weit unterhalb der Hälfte Glykose. Fast alle Chemiker, sagt BOURQUELOT, betrachten den Invertzucker aus nur Glykose und Chylariose zu gleichen Äquivalenten bestehend; nun hat aber niemand die Abwesenheit des dritten Körpers bewiesen, den MAUMENÉ darin nachgewiesen hat.

2. *Elektive Gärung.* Der Vf. hat schon vor langer Zeit das Nichtvorhandensein einer jeden Auswahl bei der Alkoholgärung bewiesen. LEPLAY kommt neuerlich auf die elektive Gärung zurück. Der Vf. beschränkt sich seinerseits darauf, folgende Beobachtung mitzuteilen:

Der Invertzucker, dessen sich der Vf. bediente, war nicht, wie LEPLAY annimmt, mit normalem Zucker gemischt, es war ein vollkommen invertierter Zucker, einer von denen, welcher mindestens 42° nach links drehte, anstatt, wie BIOT annimmt, 38°, eine Differenz, die auch von LIPPMANN bestätigt worden ist. Dieser Zucker erlitt durch Inversion keine Erhöhung seiner Rotation und zeigte bei der Gärung keine Spur von Auswahl. (C. r. **101.** 695—96. [12.] Okt.)

G. Loges, *Über stickstoffhaltige, organische Verbindungen in der Ackererde.* Beim Eindampfen von Salzsäureauszügen aus Ackerböden erhält man selbst bei Anwesenheit von nur wenig Humus stets schwarz gefärbte Rückstände. Da die Huminsäure in Mineralsäuren nur spurenweise löslich ist, müssen hier Huminkörper anderer Art vorliegen, und zwar schien es wahrscheinlich, dafs die Säure die organischen stickstoffhaltigen Verbindungen aufnimmt. Ein Versuch bestätigte diese Annahme. Die Analyse von Salzsäureauszügen von zwei Erden (Nr. 1 Humusreicher Sandboden, Nr. 2 Humoser Lehmboden) ergab:

	Nr. 1	Nr. 2
	p. c.	p. c.
Kohlenstoff im ganzen	11,08	4,31
Kohlenstoff gefunden in der HCl-Lösung . .	2,18	0,91
Gesamtstickstoffgehalt	0,804	0,367
Stickstoff gelöst in HCl	0,322	0,083

Diese Thatsache läfst sich zunächst wohl bei der Darstellung und Reinigung der Huminsäure verwerten, da es nicht ausgeschlossen erscheint, dafs man die stickstoffhaltigen Humuskörper durch systematisches Auslaugen mit Salzsäure entfernen und dadurch die bisher so überaus schwierige Trennung der Huminsäure von jenen Verbindungen erreichen kann.

Ein Versuch, den stickstoffhaltigen Körper durch Dialyse zu gewinnen, mifslang. Es hat den Anschein, als ob derselbe pflanzliche Membran zu durchdringen vermag.

Dagegen gelang es, die Phosphorwolframsäureverbindung darzustellen. Sie fällt auf Zusatz von Phosphorwolframsäure zur salzsauren Lösung als gelber voluminöser Niederschlag, der abfiltriert mit Salzsäure ausgewaschen und getrocknet eine dunkelbraune amorphe Masse bildet. Die Niederschläge bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, zeigten folgenden Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt:

	Erde Nr. 1	Erde Nr. 2
	p. c.	p. c.
Kohlenstoff	14,8	8,03
Stickstoff	2,20	1,39

Unter der Annahme, dafs der Glühverlust der Phosphorwolframsäureverbindung ungefähr der Menge an organischer Substanz entspricht, würden die Huminkörper folgende Zusammensetzung haben:

	Erde Nr. 1	Erde Nr. 2
	p. c.	p. c.
Kohlenstoff	45,4	37,3
Stickstoff	6,8	6,5

Die Salzsäureauszüge einer ganzen Reihe von Bodenproben der verschiedensten Art gaben ohne Ausnahme den Phosphorsäureniederschlag.

Über die Natur dieser stickstoffreichen Huminverbindung, die wahrscheinlich die Eigenschaften einer schwachen Base zeigen wird, hofft Vf. bald berichten zu können. (L. V. St. **32**. 201—202. Kiel.)

8. Technische Chemie.

P. Naef, *Über den Vorgang in den Schwefelsäurekammern.* Während genügende Daten über die *relative* Arbeit der einzelnen Kammern bei mehrkammerigen Systemen vorhanden sind, existieren in der Litteratur nur wenige Beobachtungen darüber, wie die Schwefelsäurebildung in den *einzelnen* Kammern selbst fortschreitet. — Zur weiteren Bestätigung der vom LUNGE und dem Vf. (**84**. 232) mitgeteilten Beobachtungen über die Vorgänge in den Schwefelsäurekammern hat der letztere weitere Versuche, namentlich an Kammersystemen anderer Gröfse und Konstruktion angestellt. Von den benutzten Kammersystemen (Fabrik von Mssrs. SULLIVAN & Co. in Widnes) besteht jede aus zwei Pyritöfenbatterien, zwei Glovertürmen, zwei langen, aber engen Vorkammern, drei gleichgrofsen Hauptkammern und einem GAY-LUSSAC-Turm. Die Gase der zwei Pyritöfenbatterien gehen *getrennt* durch die Glovertürme, die zwei Vorkammern und zwei Hauptkammern, dann passieren sie gemeinschaftlich die dritte Kammer und den GAY-LUSSAC-Turm. Wie bei der früheren (l. c.) Arbeit wurde auch hier der Prozefs durch Gasanalysen verfolgt. — Die Ergebnisse zeigen, ähnlich wie die der früheren Untersuchungen, dafs der Schwefelsäuregehalt der Gase im ersten Teile einer Kammer sehr stark abnimmt, im zweiten Teile sich aber nur wenig ändert. Diese Erscheinung mufs daher als für eine jede Kammer geltende Thatsache angenommen werden. Eine Verschiedenheit der in dieser Arbeit mitgeteilten von den früheren Analysen, zeigt sich in der langsamen Abnahme des Stickoxydgehaltes der Gase gegen das Ende des Systems. Vf. überzeugte sich von neuem, dafs die vollständige Absorption von Stickoxyd durch Chamäleon bei Gasen von der Verdünnung der Bleikammergase sehr schwierig und fast unmöglich ist.

Zugleich wurde die durch die Gasanalyse angezeigte Abnahme der schwefligen Säure durch Messung der in verschiedenen Teilen der Kammer niedergeschlagenen Schwefelsäuremengen näher kontroliert. Zu diesem Zwecke wurden in der Kammer an den gleichen Stellen, an welchen die Gasproben entnommen wurden, runde Säuretische von 0,3 m Durchmesser aufgestellt. Die gesammelte Säure entleerte sich durch eine durch die Kammerwand gehende Röhre und wurde alle zwölf Stunden gewogen und ihre Stärke bestimmt. Es gaben die Säuremessungen in der Mitte und am Ende der Kammer beinahe gleiche Resultate. In dem in der Nähe des Einganges befindlichen Säuretisch setzte sich ungefähr doppelt soviel Säure ab, als in der Mitte und am Ende der Kammer.

Die scheinbar widersprechenden Resultate, welche durch die Gasanalyse und Säuremessung erhalten werden, erklären sich dadurch, dafs die Menge der in den Tischen abgeschiedenen Säure jedenfalls abhängig ist von der Menge der im Gase als Nebel enthaltenen Schwefelsäure. Nach den Messungen sammelt sich aber am Ende der Kammer noch halb soviel Säure wie am Anfang. Das Gas mufs daher auch hier noch bedeutende Mengen von Schwefelsäure enthalten. Die Umwandlung letzterer in flüssige Form geschieht daher jedenfalls nicht momentan, sondern erfordert, wie die Oxydation der schwefligen Säure selbst, Zeit. Es ist daher wohl möglich, dafs schon im Anfang der Kammer gebildete Schwefelsäure erst am Ende im flüssigen Zustand abgeschieden wird oder sogar mit dem Gas in die folgende Kammer übergeht. Wir haben also beim Bleikammerprozefs zu unterscheiden: 1. die chemische Umwandlung von Schwefligsäure in nebelförmig verteilte Schwefelsäure und 2. die physikalische Umwandlung letzterer in deutliche Tropfenform. — Die Beobachtungsmethode der Säuremessung giebt nur über die physikalische Umwandlung der Schwefelsäure in flüssige Form Aufschlufs, ist aber für das Studium des Fortschreitens der chemischen Reaktion völlig wertlos; über letzteres kann nur die Gasanalyse Aufschlufs geben, aber auch dann nur unter der Bedingung, dafs die Mischung der Gase auf verschiedenen Kammerquerschnitten gleichmäfsig ist. Nachdem aber dies in der von G. LUNGE und dem Vf. (l. c.) veröffentlichten Arbeit durch zahlreiche Versuche bewiesen und von MACTEAR (Journ. of. Soc. of Chem.-Ind. 1884. 224) von neuem bestätigt worden ist, mufs die Gasanalyse als einziges richtiges Mittel zu Untersuchungen solcher Art anerkannt werden.

Da die Schwefelsäure nicht sofort in Tropfen niederfällt, sondern mit dem Gase sich als Nebel fortbewegt, so läfst es sich durch die ABRAHAM'sche Theorie (DINGL. Journ. **245**. 2) einer schraubenförmigen Bewegung der Gase, wobei dieselben durch äufsere Abkühlung an den Seiten der Kammer heruntersinken und in der Mitte wieder aufsteigen, erklären, warum bei dem Versuche über die Schwefelsäurebildung in verschiedenen Höhen oben beinahe dieselbe Menge Säure abgesetzt wird, wie unten, eine Thatsache, welche

schon von verschiedenen Autoren erwähnt worden ist und zu verschiedenen Deutungen Anlafs gegeben hat.

Die Erscheinung, dafs im hinteren Teile der Kammer fast keine Schwefligsäure oxydiert wird, kann wohl dadurch erklärt werden, dafs dieselbe teilweise durch die verzögernde Wirkung der im Gase enthaltenen Schwefelsäure verursacht wird; der hindernde Einfluſs der Anhäufung des Reaktionsproduktes auf den Verlauf der chemischen Reaktion selbst ist auch schon bei anderen chemischen Operationen beobachtet worden. (Vgl. DEVILLE, Bull. Soc. Chim. **3**. 366.)

Im Anfange zu dieser Arbeit macht Verf. noch einige Bemerkungen über den ORSAT-schen Apparat zur Analyse von Gasen. Die von MUENCKE gelieferten, sonst in vielen Beziehungen vorzüglichen Apparate haben den Nachteil eines zu hohen Preises und der kostspieligen und gefährlich zu hantierenden Glashähne. Diese hat Vf. durch eine einfachere und billigere Verschlufsvorrichtung ersetzt. Es eignen sich hierzu die ursprünglich für Büretten empfohlenen Schlauchventile. Man verwendet einen ziemlich dicken, aber elastischen Kautschukschlauch; der Glaskörper im Innern mufs ziemlich rund sein, wodurch das Öffnen der Ventile bedeutend erleichtert wird. Die Kapillarröhren, an denen die Ventile befestigt sind, müssen sich möglichst dicht an den Glaskörper anschliefsen. (Chem. Ind. **8**. 285—290. August. Widnes.)

Kleine Mitteilungen.

Neuere Fortschritte in der Konservierung von Holz. Die Holzkonservierung besitzt eine grofse Bedeutung. An sich schon hat das Holz grofse Neigung, den Fäulnis- und Verwesungserscheinungen zu unterliegen, und die Natur und Art seiner Verwendung begünstigt diese Zersetzungen in einer ganz besonderen Weise. Andererseits erscheinen die Preise des Holzes von so belangreicher Höhe, dafs öftere Erneuerungen sehr schwerwiegend sind.

Es hat nie an Versuchen gefehlt, dem verarbeiteten Holze durch künstliche Mittel eine möglichst lange Dauer zu geben; die diesbezüglichen Bemühungen reichen sehr weit zurück. Allein, soviele Mittel auch versucht worden sind, so oft auch und in so verschiedener Weise die Verfahrungsarten der Holzkonservierung abgeändert wurden, hervorragend befriedigende Resultate, ganz befriedigende Behandlungsmethoden besitzen wir noch nicht.

Freilich, der Kernpunkt der Frage ist immer der: das Konservierungsmittel soll nicht nur aufserordentlich wirksam und namentlich gegenüber den Angriffen der Atmosphärilien standhaft sein, es soll auch, da hier immer grofse Massenverhältnisse in Betracht kommen, sehr billig sein.

Trotz alledem ist es notwendig, allen neueren Versuchen und Mitteln zur Konservierung der Hölzer aufmerksam zu folgen, und es mag daher eines gewissen Interesses nicht entbehren, wenn hier übersichtlich jene Wege bezeichnet werden, welche in neuerer Zeit, etwa vom Jahre 1880 an, zu diesem Ziele beschritten wurden.

A. D. FRANKS in Hannover liefs sich ein Verfahren patentieren, welches sowohl die Konservierung als auch die Dichtung und Erhärtung des Holzes bezwecken soll. Die Hölzer werden in einem dicht verschliefsbaren Behälter mit ein bis zwei Atmosphären Überdruck je nach ihrer Stärke und Länge mehr oder weniger lange mit Dampf behandelt; die entstehende laugenartige Flüssigkeit wird durch einen Hahn abgelassen, der geschlossen wird, wenn durch ihn nur noch reiner Dampf ausströmt. Dann wird aus dem Behälter die Luft ausgepumpt und eine durch Einführung von Dampf in Kalkmilch mit ein Sechstel Urinzusatz erhaltene Lösung einströmen gelassen und je nach Dicke u. s. w. des Holzes mehr oder weniger lang ein Überdruck von 1 bis 4 Atmosphären gegeben.

Das patentierte Verfahren von Perez de la Sala in London bezweckt neben der Konservierung, das Holz biegsam und unentflammbar zu gestalten. Die in dem Holze enthaltenen Harze werden verseift und die Säuren desselben mittels der aus der Holzasche gewonnenen Alkalien neutralisiert. Obgleich alle alkalischen Verbindungen die Eigenschaft besitzen, die vegetabilischen Stoffe mehr oder weniger biegsam und unentflammbar zu machen, so werden doch vorzugsweise die kohlensauren Alkalisalze in der folgenden Weise angewendet. Im kalten oder warmen klaren Wasser werden die kohlensauren Salze des Kalis oder Natrons gelöst, oder es werden dieselben in einer mit filtriertem Wasser hergestellten Lösung verwendet, welcher Lösung Kalkhydrat zugesetzt wird. Bretter oder stärkere Bauholzstücke werden so lange in die Alkalilösung eingetaucht, bis sich ein Überzug von $1^1/_2$ bis 3 mm gebildet hat, was circa 5 bis 12 Stunden Zeit in Anspruch nimmt. Für alle Arten von Bauholz genügt ein Überzug von 3 mm, jedoch kann der feuerfeste Überzug auch tiefer oder selbst durch das ganze Bauholz gehend gemacht werden, falls man grofse Biegsamkeit mit absoluter Unentflammbarkeit zu vereinigen wünscht. In diesem Falle

wird, um die Alkalilauge bis zur gewünschten Tiefe in das Holz einzuführen, hydraulischer Druck angewendet.

Josef Jones zu Neworleans hat nach langjährigen Untersuchungen über die Konservierung organischer Substanzen ein eigenes Verfahren zur Konservierung von Hölzern ermittelt. Die Methode besteht darin, das Holz mit gewissen bituminösen, harzigen und antiseptischen Stoffen zu sättigen. Der Saft und die Feuchtigkeit werden zuerst verdampft und gleichzeitig die eiweifsartigen Substanzen durch die Wärme zum Gerinnen gebracht und so unlöslich gemacht. Gleich darauf wird das Holz in eine kochende Lösung getaucht, deren Hauptbestandteile Asphalt und Phenylsäure sind, deren Proportion nach der Natur des Holzes verschieden ist. Durch Abkühlung kondensieren sich die Dämpfe, und der gelöste Asphalt dringt in die Poren ein und füllt die inneren Kanäle des Holzes aus. Die Flüssigkeit verdampft schnell, wenn das Holz der Luft ausgesetzt wird, und dasselbe zeigt eine glatte und glänzende Oberfläche, welche undurchdringlich für Feuchtigkeit ist. Die antiseptischen Substanzen sind mit den Fasern der ganzen Holzmasse innig vereint, und es ist nicht nötig, das Holz zum Schutze gegen die Einflüsse der Atmosphäre mit einem Anstriche zu versehen. Der ganze Apparat, der zur Ausführung des Prozesses notwendig ist, besteht aus einer Trockenkammer und einem durch Dampf heizbaren Reservoir.

L. E. Andés empfiehlt zur Holzkonservierung einen billigen Anstrich. 5 l Wasser werden in einem Kessel zum Kochen gebracht, dann 50 g gepulverter Zinkvitriol zugesetzt und hierauf 3 l feines Roggenmehl in 21 l Wasser fein abgerührt und unter beständigem Umrühren in langsamem Strahle hinzugefügt. Ferner werden 300 g Kolophonium in einem glasierten irdenen Tiegel bei mäfsigem Kohlenfeuer zum Schmelzen gebracht, die Masse wird fleifsig umgerührt, dazu allmählich 5 l Thran gegossen und dann auch diese Masse unter fleifsigem Umrühren zu dem Übrigen in den Kessel gegeben. Zu 3 l dieser so bereiteten Flüssigkeit setzt man 200 g Ocker und $1^1/_2$ kg Bleiweifs, welche man erforderlichen Falles mit Rufs grau färben kann. Ist die Farbe zu dick, so verdünnt man sie mit Salzwasser. Sie wird warm aufgetragen, der Anstrich dreimal wiederholt und eignet sich nicht nur für Holz, das indessen nicht zu glatt gehobelt sein darf, sondern auch für Stein.

Für Weinbergspfähle und Fässer hat die neuere Zeit verschiedene Methoden behufs der Konservierung vorgeschlagen. Nach den Zusammenstellungen in der „Weinlaube" dürften folgende besonders bemerkenswert sein. Für Rebpfähle: das Imprägnieren mit Leinöl. Die Pfähle werden mit Leinöl bestrichen, welchem so viel Holzkohlenpulver zugemischt ist, dafs die Mischung die Konsistenz der gewöhnlichen Ölfarbe enthält. Verfahren mit Kalkpräparaten: Das Holz wird zunächst mit Seifenwasser getränkt, dann mit der Lösung eines Kalksalzes behandelt oder in eine Säure getaucht. Verfahren mit Kochsalz: Das gut ausgetrocknete Holz wird entweder in eine starke Salzlösung getaucht oder mit derselben bestrichen. Den in die Erde zu steckenden Teil des Pfahles umgiebt man noch mit einer Lage dieses Salzes, welches sich durch die Feuchtigkeit des Bodens allmählich auflöst und sich dabei in das Holz zieht. So behandeltes Holz soll auch Insektenschäden gegenüber widerstandsfähig sein. Kupfervitriollösung: Die zu imprägnierenden Hölzer werden zunächst zugespitzt und vorbereitet; sie kommen dann acht bis zwölf Tage lang in eine Lösung von 1,5 kg Vitriol in 1 hl Wasser. Dieses Verfahren eignet sich besonders für weichere, sonach auch wohlfeilere Holzgattungen, wie Akazie, Tanne, und der Porosität halber für Lärche, Buche, Kirsche, Pappel, Erle. Steinkohlenteer: Man nehme behufs Imprägnierung möglichst trockene, im Winter geschlagene Hölzer, und lasse sie eine Viertelstunde lang in folgender Mischung: Auf 50 kg siedend gemachten Steinkohlenteer werden 3 kg Kochsalz, 5 kg Eisenvitriol, 3 kg Alaun, 13 kg Kolophonium, je nach Verhältnis der gröfseren oder geringeren Konsistenz des Teers genommen, gut gemischt und bis zur entsprechenden Dichtigkeit der Masse eingekocht. Sobald das Holz aus dem Teer herausgenommen wird, überstreue man dasselbe mit einem bereit gehaltenen Pulver, bestehend aus einer Mischung von 50 kg hart ausgebrannten Steinkohlenschlacken, 5 kg gestofsenem Eisenvitriol, 15 kg pulverisiertem Kalk und einem beliebigen Quantum zerstofsenem Glas. Das so vorbereitete Holz wird an einem trockenen Orte aufbewahrt. Kolophonium: 25 kg Kolophonium werden mit 2 kg Leinöl in einem eisernen Kessel erhitzt und unter fortwährendem Umrühren 150 kg weifsen Sandes und zuletzt 1 kg Schwefelsäure und 1 kg feingemahlenes Kupferoxyd hinzugefügt. Die Masse wird innig gemengt und noch heifs auf das Holz aufgetragen.

Zum Imprägnieren von Holzfässern werden an derselben Stelle folgende Verfahrungsarten empfohlen: 1. Ein Kilo feingeschnittener Lederabfälle, 68 g Oxalsäure und $2^1/_2$ l Wasser werden in einem offenen Gefäfse auf einem Wasserbade so lange erhitzt, bis sich die Mischung möglichst aufgelöst hat. Diese Lösung wird in die Fässer geschüttet, wobei das Fafs fortwährend gerollt wird, damit sich die Flüssigkeit gleichmäfsig an alle Seiten des Fasses anlege und so die Holzporen verschliefse. Auf die Giftigkeit der Oxalsäure wäre hier aber wohl Rücksicht zu nehmen. 2. Man schmilzt 2 kg Kolophonium und 240 g Leinöl vorsichtig zusammen. Die Lösung wird im heifsen Zustande in das Fafs geschüttet und letzteres, wie bei obiger Vorschrift, gerollt.

Die Pharmazeutische Zentralhalle hat gegen den Haus-(Holz-)Schwamm die Herstellung

eines Holzlackes empfohlen. Das Holz, die Holzfläche wird zwei- bis dreimal mit einer Flüssigkeit überstrichen und getränkt, welche besteht aus 200 Borax, 100 Borsäure, 250 Essigsprit und 2500 Wasser, welche bis auf 60—70° C. erhitzt und mit 200 Sprit vor der Anwendung versetzt ist. Nachdem dieser Überstrich getrocknet ist, wird ein Anstrich mit folgendem Lack hergestellt: 200 Borax, 400 Schellack und 2000 Wasser werden im Dampfbade erhitzt, bis Lösung erfolgt, dann noch mit 1000 heifsem Wasser vermischt, erkalten gelassen und endlich, wenn es nötig sein sollte, koliert. Es sind diese Anstriche bei trockener Witterung vorzunehmen, der Lackanstrich auch noch zu wiederholen. Ist der Hausschwamm unter den Dielen, so ist es notwendig, die Unterschüttung zu beseitigen, die Balken mit jenen Flüssigkeiten zu bestreichen, dann die Füllung durch trockenen Sand, oder Torf, oder Braunkohlensate oder Steinkohlenklein u. s. w. zu ersetzen. Die Beseitigung aller Umstände, welche der Vegetation des Hausschwammes dienen, ist natürlich vor dem Anstrich die Hauptsache.

Die Kosten und Schwierigkeiten der Imprägnierung von Schwellenhölzern veranlassen die Bahnverwaltungen mehr und mehr, den eisernen Oberbau einzuführen und die alten hölzernen Telegraphenträger in eiserne umzuwandeln. Wo noch Holz zu Schwellen verwendet wird, geschieht wohl meistens das Imprägnieren nach RÜTGERS' Verfahren mittelst Kreosotöl. Dieses Verfahren ist nach WAGNER'S Jahresb. (1883) folgendes: Die Schwellen werden in einem Trockenofen einer allmählich bis zu 130° gesteigerten Erwärmung ausgesetzt und so lange — mindestens während 4 Stunden — getrocknet, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen, und die Hölzer gleichmäfsig erwärmt sind. Auf demselben Wagen, auf welchem die Schwellen im Trockenofen lagen, werden dieselben nach dem Trocknen im warmen Zustande in den eisernen Imprägnierungscylinder gefahren, welcher dann luftdicht verschlossen wird. Darauf wird in dem Imprägnierungscylinder eine Luftleere von mindestens 55 ccm Quecksilberstand hergestellt; diese Luftleere mufs längstens nach Verlauf von 30 Minuten hervorgebracht sein und noch fernere 30 Minuten unterhalten werden. Nach Ablauf dieser Zeit wird unter anhaltender Wirkung der Luftpumpe der Cylinder mit dem kreosothaltigen, vorher erwärmten Teeröle gefüllt, worauf wenigstens eine Stunde lang ein Überdruck von mindestens 6,7 Atmosphären gegeben wird.

RÜTGERS bemerkt hierzu — nach unserer Quelle durch die Mitteil. d. technolog. Gewerbemuseums —, dafs man die Buchenholzschwellen so frisch als möglich vor dem Eintritte der Gärung des Holzsaftes entweder bei hoher Temperatur künstlich trocknen, oder durch Dampf erwärmen und auslaugen müsse. Erstere Behandlung sei schwierig, weil das Buchenholz die Neigung hat, zu reifsen; man zieht es deshalb vor, das Holz durch Wasserdämpfe bis in das Innere über 100° zu erwärmen und dabei möglichst auszulaugen. Soll der Schutz gegen Fäulnis durch wässerige Imprägnierungsflüssigkeit herbeigeführt werden, so würde es sich empfehlen, die Imprägnierung des durch die Behandlung mit Dampf gut vorbereiteten Holzes direkt folgen zu lassen; sollen aber Teeröle zur Imprägnierung verwendet werden, so müssen die Schwellen erst austrocknen, wozu im Frühjahre und Sommer ein Zeitraum von 2 bis 3 Monaten ausreicht. Auf diese Weise gut vorbereitete und mit Sachkenntnis imprägnierte Buchenschwellen könnten unbedingt mit Schwellen aus jedem anderen Holze in Vergleich treten. Das Holz wird in allen Teilen imprägniert, es bleibt hart und zähe; die Schienennägel sitzen fest in demselben, wie bei Schwellen, welche recht lange in der Bahn gelegen hatten, vielfach festgestellt worden ist.

Nach dem patentierten Verfahren von E. ROSSDEUTSCHER in Potsdam (WAGNER'S Jahresbericht, 1884) wird das von der Rinde befreite grüne Holz in Knochenkohle, Beinschwarz oder Torfstreu derart eingebettet, dafs die Luft nicht zutreten kann. Infolge der starken Aufsaugefähigkeit der genannten Stoffe soll die im Holze enthaltene Feuchtigkeit aufgenommen und dann an die Luft weiter gegeben werden. Nach Verlauf von 10 bis 14 Tagen soll grünes Holz völlig trocken und rifsfrei bearbeitungsfähig sein. Wo dagegen die Umhüllungsschicht das Holz nicht völlig bedeckt hat, und die Luft frei hinzukommen konnte, soll dasselbe rissig werden. Das wäre wohl ein ziemlich einfaches Verfahren, es ist aber mehr als zu bezweifeln, ob dasselbe von dem gewünschten Erfolge begleitet ist.

Bei der Kaiser-Ferdinand-Nordbahn werden (WAGNER, Jahresb.) die Eichenschwellen und harten Langhölzer entweder mit kreosothaltigem Teeröl oder mit Zinkchlorid, die Kiefernschwellen durchwegs mit Zinkchlorid und die weichen Brückenhölzer entweder mit letzterem allein oder mit einem Gemische von Zinkchlorid und Carbolsäure imprägniert. Nicht imprägnierte Hölzer kommen für den Oberbau überhaupt nicht zur Verwendung. Bei der Imprägnierung mit kreosothaltigem Teeröl werden, wie schon oben beschrieben wurde, die Hölzer vor der Imprägnierung im Trockenofen einer allmählich sich steigernden Erwärmung bis zu 130° ausgesetzt, und wird mit derselben so lange fortgefahren, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen, und die Hölzer gleichmäfsig bis ins Innerste erwärmt sind. Die Hölzer werden hierauf sofort im warmen Zustande in die eisernen Imprägnierungscylinder gefahren, welche sodann luftdicht geschlossen werden. Hierauf wird die Luft so lange verdünnt, bis sie höchstens 22 p. c. von der Dichte der äufseren Luft beträgt. Diese Luftverdünnung mufs längstens nach Verlauf von 30 Minuten hervorgebracht sein und noch durch weitere $1^1/_2$ Stunden unterhalten werden. Nach Ablauf dieser Zeit wird unter anhaltender Mitwirkung der Luftpumpe der Cylinder mit kreosothaltigem

Teeröl gefüllt, welches vorher auf 50° erwärmt wurde. Hierauf wird mittels der Druckpumpe ein Überdruck von mindestens 7 Atmosphären erzeugt, welcher während weiterer drei Stunden zu unterhalten ist. Der Unternehmer darf nur solche aus dem Teer der Steinkohle, Braunkohle, des Holzes oder Torfes gewonnene kreosothaltige Öle anwenden, deren Siedepunkt über 165° liegt, und welche mindestens 10 p. c. durch Behandlung mit konzentrierter Alkalilösung nachweisbares Kreosot, beziehungsweise Carbolsäure, enthalten. Der Wassergehalt darf dabei 6 p. c. nicht übersteigen. Das Imprägnierungsöl mufs ferner dünnflüssig, derart frei von beigemengten, ungelösten Stoffen sein, dafs es, auf lufttrockenes Holz gebracht, eindringt, ohne andere als ölige Rückstände auf der Oberfläche zu hinterlassen. Es mufs jedoch auch so dickflüssig sein, dafs es nach der Imprägnierung vollständig in den Poren des Holzes zurückgehalten wird.

Man sieht, die Konservierung des Holzes für gröfsere Zwecke unterliegt noch immer sehr bedeutenden Schwierigkeiten, und gerade die nötigen Umständlichkeiten bei der Ausführung der verschiedenen Imprägnierungsmethoden verteuern die Holzanwendung sehr erheblich. Es ist daher auch nicht zu verwundern, wenn mehr und mehr das Holz aus seinen früheren gröfseren Verwendungsbezirken verdrängt und durch das unendlich länger haltbare Eisen ersetzt wird. (Gemeinnützige Wochenschrift **35**, 335—339.)

Über das neue Antiseptikum Jodol, von G. VULPIUS. So zahlreich auch die Antiseptika sind, über welche die Hygieine und Medizin verfügen, so erregt doch jeder neue, von der synthetischen Chemie dargebotene Körper, welcher sich durch hervorragende antiseptische Wirkung auszeichnet, das lebhafteste Interesse der beteiligten Kreise, da eben ein nach allen Seiten befriedigendes Antiseptikum bis heute noch nicht gefunden ist.

Aus diesem Grunde wird auch die jüngste dieser Substanzen, das von SILBER und CIAMICIAN in Rom entdeckte, von KALLE & Co. in Biebrich fabriksmäfsig hergestellte und zur Patentierung angemeldete Jodol gegenwärtig an klinischen Anstalten, so besonders an der chirurgischen Klinik von GAETANO MAZZONI in Rom auf seinen praktischen Wert geprüft.

Dieser Arzt stellt dem neuen Mittel ein durchaus günstiges Prognostikon, da es vor dem Jodoform, welches es in erster Reihe ersetzen soll, insofern zweierlei voraus hat, als es einmal nicht dessen unangenehmen Geruch besitzt, und dann — was, wenn es sich allgemein bewahrheiten sollte, von gröfster Bedeutung wäre — auch keine Intoxikationserscheinungen bei der Wundbehandlung mit diesem neuen Körper vorkommen sollen. Zu diesen negativen Vorzügen gesellen sich verschiedene, nicht minder erwünschte positive: kräftige antiseptische, dazu häufig beobachtete, lokale anästhetische Wirkung und Förderung der Wundheilung durch rasche Bildung guter Granulationen, Dinge, die, wenn allgemein zutreffend, in ihrer Gesamtheit wohl geeignet erscheinen, dem Jodol einen Platz unter den praklisch verwerteten, antiseptischen Mitteln zu sichern.

Das Rohmaterial, welches bis jetzt zur Gewinnung des Jodols benutzt wird, wahrscheinlich aber mit der Zeit durch ein billiger einstehendes sich ersetzen lassen wird, ist das ätherische Tieröl, Oleum animale Dippelii. Dasselbe enthält bekanntlich neben Aminbasen, Pyridinbasen, Chinolinbasen, Nitrilen der Fettsäurereihe, Phenol und seinen Homologen, Naphtalin und anderen Kohlenwasserstoffen, auch Pyrrol, sowie dessen Methylderivate in beträchtlicher Menge. Nach dem ursprünglich zur Patentiernng angemeldeten, nachträglich wieder etwas modifizierten Verfahren wird das Pyrrol C_4H_4NH, möglichst von seinen Begleitern befreit und dann in Lösung mit Jodkalium behandelt, wobei die gewünschte Verbindung, das „Jodol" genannte Tetrajodkalium, C_4J_4NH, krystallinisch niederfällt, während gleichzeitig vier Äquivalente Jodwasserstoff entstehen.

So wie dieser Körper, der heute noch nicht allgemein im Handel zu haben ist, für klinische Versuche abgegeben wird, stellt er ein hellbräunliches, unter dem Einflusse des Lichtes im Falle und infolge nicht ganz vollständiger Reinheit sich dunkler färbendes und daher im Dunkeln aufzubewahrendes Pulver dar, welches fast geschmacklos ist, und dessen ziemlich schwacher Geruch etwwas an denjenigen des Thymols erinnert. Unter dem Mikroskope erscheint das Jodol als relativ ansehnliche Bruchstücke von tafel- und säulenförmigen, schwach gelblich gefärbten Krystallen. Beim Erwärmen bis auf 100° scheint sich das Jodol nicht zu verändern und nimmt auch, stundenlang in offener Schale bei dieser Temperatur erhalten, nicht merklich an Gewicht ab. Stärker erhitzt, giebt es reichliche Joddämpfe aus und liefert schliefslich eine sich aufblähende, sehr voluminöse und schwer zu veraschende Kohle.

Zu Wasser zeigt das Jodol nur sehr wenig Adhäsion; auch ist seine Löslichkeit sehr geringe, unter 1/5000 betragend, und hierin liegt vielleicht ein Nachteil für die Vielseitigkeit seiner Anwendung. In Weingeist ist das Präparat dafür um so leichter löslich, denn es bedarf nur etwa drei Teile absoluten Alkohols zur Lösung, also viel weniger als das Jodoform. Die Löslichkeit sinkt übrigens mit der Verdünnung des Weingeistes so rasch, dafs schon bei Zusatz von 25 p.c. Wasser zu einer 10prozentigen alkoholischen Lösung milchige Trübung durch Ausscheidung von Jodol eintritt. Auch eine fünfprozentige weingeistige Lösung erträgt wenig über 30, eine zweiprozentige etwa 50, eine einprozentige ungefähr 80, eine halbprozentige ungefähr 100

Prozent Wasserzusatz, ohne sich zu trüben. Anders verhält es sich mit einem Zusatz von Glycerin zu der weingeistigen Lösung. Obwohl sich das Jodol nur beim Erwärmen und hier nur in geringer Menge in Glycerin löst, so kann doch eine 20prozentige weingeistige Lösung von Jodol mit ihrem gleichen Volum möglichst wasserfreien Glycerins ohne Trübung gemischt werden und eine zehnprozentige sogar mit ihrem vierfachen Volum. Wasserzusatz bewirkt auch in dieser Lösung alsbald Ausfällung von Jodol. Von Äther bedarf letzteres weniger als sein gleiches Gewicht, von Chloroform dagegen 50 Teile zur Lösung. Benzin, Paraffin, Terpentinöl nehmen keine merklichen Mengen Jodol auf, dagegen löst sich dasselbe beim Erwärmen in 90prozentiger Carbolsäure, um sich beim Erkalten wieder in spiefsigen Krystallen auszuscheiden. Auf einem Objektträger unter dem Mikroskop krystallisiert das Jodol aus Alkohol in schön geformten Federn, aus Äther in stern- und büschelförmig gruppierten Nadeln, aus Chloroform in einzelnen feinen Spiefsen. Von fettem Öl wird das Jodol in der Kälte nicht leicht aufgenommen, wohl aber löst Olivenöl bei Wasserbadtemperatur bis zu 15 p. c. Jodol, ohne dafs sich solches beim Erkalten alsbald wieder ausscheidet. Alle einigermafsen konzentrierten Jodollösungen sind abgesehen von einem unter Lichteinfluls bald eintretenden Nachdunkeln schon von Anfang an mehr oder minder braun gefärbt, ebenso Mischungen des Jodols mit Fett oder Vaselin. Endlich wird das Jodol auch von wässerigen Lösungen der Ätzkalien einschliefslich des Ammoniaks reichlich aufgenommen, durch Neutralisation mit einer Säure aber alsbald wieder abgeschieden.

Zum Identitätsnachweis des Jodols eignen sich, abgesehen von den beim Erhitzen auftretenden violetten Joddämpfen besonders zwei Reaktionen: Die tiefrubinrote Färbung, welche die mit Salpetersäure versetzte weingeistige Lösung beim Erwärmen im Wasserbade nach wenigen Minuten annimmt und die auf Zusatz von schwefliger Säure oder Natriumdisulfat wieder verschwindet, folglich von Jodspaltung herrührt, sodann aber hauptsächlich die lebhaftgrüne Farbe, mit der sich das Jodol in konzentrierter Schwefelsäure löst und die später einer bräunlichen Platz macht. Bei 100° entwickeln sich aus dieser schwefelsauren Lösung reichliche Joddämpfe. In Wasser gegossen läfst sie Jodol mit rötlich brauner Färbung fallen.

Die Anwendungsform für Jodol ist entweder das feinzerriebene Pulver als solches, sowie mit Vaselin gemischt oder eine Lösung von zwei bis drei Teilen Jodol in 35 Teilen Alkohol, welche mit Glycerin auf 100 Teile verdünnt wird.

Ein ziemlich wichtiger Punkt bei Einführung neuer Antiseptika ist die Preisfrage. In dem vorliegenden Falle wird der Preis durch den jeweiligen Jodwert bestimmt werden, da das Jodol, wenn auch nicht ganz soviel Jod, wie das Jodoform, so doch nahezu 90 p. c. davon enthält. Vorläufig dürfte sich das Jodol wohl noch etwas höher im Preise stellen als das Jodoform, da das bisher verwendete Ausgangsmaterial das ätherische Tieröl, einen verhältnismäfsig erheblichen Wert hat. Doch wird man gewifs in nicht ferner Zeit andere Mittel und Wege zu finden wissen, welche billiger zum Ziele führen. Weifs man doch schon heute, dafs Pyrrol auch beim Erhitzen von Succinimid mit Zinkstaub und Wasser ensteht nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{matrix}\right\} NH + 4H = \left.\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix}\right\} NH + 2H_2O$$

und hat es ferner erhalten bei der trockenen Destillation der Ammoniumsalze der Brenzschleimsäure und der Zuckersäure. Die synthetische organische Chemie scheint ja überhaupt in hohem Grade berufen, der Heilkunde noch gar manchen wichtigen Dienst zu leisten. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Strafsburg 1885. 364—67.)

Über käufliche Salzsäure. Die käufliche Salzsäure zeigt gewöhnlich 21—23° Baumé. Beim Einkaufen begnügt man sich meistens damit, die Stärke mit dem Aräometer zu bestimmen, und verläfst sich dann ohne weiteres auf die Angaben desselben. Allein hier läuft sehr oft Täuschung mit unter. Es wurden verschiedene Salzsäureproben untersucht und darin nicht unbeträchtliche Mengen freier Schwefelsäure gefunden. Die folgende Tabelle giebt hierfür einen Beleg:

Baumégrade beobachtet	Freie Schwefelsäure berechnet als Anhydrid	Freie Schwefelsäure berechnet als Säure von 66°	Baumégrade berichtigt
18,2°	0,528	0,647	18°
20,4°	9,629	11,796	17°
20,9°	12,233	14,985	16,5°
21,0°	18,160	22,346	16,5°
22,4°	34,228	41,929	16,5°

Diese Zahlen bedeuten Gramm im Liter. Aus der letzten Kolumne ergiebt sich, wie bedeutend die Differenz zwischen dem wahren und dem durch das Aräometer angegebenen Gehalt an HCl sein kann. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **12.** 318.)

Über Technisches in der Malerei der Alten, von **O. Donner.** Entgegen den Angaben von C. HENRY (L'encaustique et les autres procédés de peinture chez les anciens, histoire et technique par Henry Cros, statuaire et peintre, et Charles Henry, bibliothécaire à la Sarbonne, Paris 1884. J. ROUAM) zeigt der Vf., daſs sich die Alten vorwiegend des sogenannten punischen Wachses zur Malerei bedienten, d. i. gelbes Wachs, welches an der Luft gebleicht, dann mit Meerwasser und etwas natürlicher Soda gekocht wurde, um es geschmeidig und zähe zu machen. Während das nur natürlich gebleichte Wachs, mit etwas Olivenöl zusammen geschmolzen, eine unangenehm schlüpfrige, koagulierende Masse giebt, erhält man bei Olivenölzusatz zu dem punischen Wachse eine angenehm geschmeidige, gleichmäſsige, weich-ziehbare Masse, welche sich ganz vortrefflich für die Überziehung der Schreib- und Zeichentafeln eignet, also auch ebenso gut für farbige Wachse beziehungsweise für Malereien mittels Wachsfarben. (Pol. Journ.; Ind.-Bl. **22.** 277.)

Bleiproduktion Deutschlands. Im Jahre 1868 wurden in Deutschland 50 000 Tons Blei gewonnen, 1872 60 000 Tons, das folgende Jahr 65 000 und 1874 und 1875 je 70 000 T. Darauf folgten 1876 mit 75 000 und 1877 mit 80 000 Tons; in den zwei folgenden Jahren erreichte die Produktion 85 000 Tons, in 1880 und 1881 90 000 und 1882 und 1883 95 000 Tons, und im Jahre 1884 wurden nahe an 100 000 Tons Blei gewonnen. Diese groſse Zunahme fand gleichzeitig mit dem ähnlichen Wachsen der Produktion von Spanien und Nordamerika statt, da dieselbe für diese beiden Länder von fast Null bis zu 140 000 Tons während des angezogenen Zeitraumes stieg. Mehr wie $^1/_4$ der Gesamtproduktion in Deutschland entfällt auf die Mechernicher-Gesellschaft und $^1/_6$ der Produktion auf die Stolberg-Gesellschaft. Die Gesamtproduktion von Blei betrug nach diesem Berichte für die ganze Welt sowohl 1883 wie 1884 zwischen 450 000 und 500 000 Tons, sich mehr letzterem Betrage nähernd. (The Engineer; Rep. anal. Chem. **5**. 254.)

Inhalt: Amato, D., Einfl. des Lichtes auf die chem. Reaktionen 868. — Auwers, K., Pseudocumenol und Pseudocumidin 881. — Bertoni und Truffi, Ätherifikation durch Wechselzersetzung 869. — Beyer, C., α-γ-Dimethylchinolin 877. — Bleiproduktion Deutschlands 896. — Canzoneri und Spica, Einw. von Zinkchlorid auf Acetessigäther und die Amide der Fettsäuren 869. — Donner, C., Malerei der Alten 896. — Dubois, Ch. und L. Padé, Unters. der Fette. 872 — Fittig, R., Kondensation der Aldehyde mit zweibasischen Säuren 872. — Franchimont, A. P. N., Einw. der Salpetersäure auf Amine, Amidosäuren und Amide 873. — Groshans, J. A., Spez. Gew. wasserhaltiger Krystalle 867. Siedepunkte 867. — Guignet, Ch. Ed., Nitrocellulosen 874. — Hefelmann, R., Entschwefelung der Thioharnstoffe mit Quecksilbercyanid 884. — Horbaczewski, J., Durch Einw. von Salzsäure aus den Albuminoiden entstehende Produkte 887. — James, J. W., Derivate des Taurins 870; Darstellung von Äthylensulfocyanid und β-Chlorpropionsäure 870. — Konservieren von Holz 891. — Loges, G., Stickstoffhaltige organische Körper in der Ackererde 889. — Louise, E., Einw. von Wärme auf Benzylmesitylen 881. — Maumené, E., Invertzucker und elektive Gärung 888. — Millot, A., Oxydationsprodukte des Kohlenstoffes 879. — Moser, J., Elektrische und thermische Eigensch. der Salzlösungen 866. — Naef, P., Vorgänge in den Schwefelsäurekammern 890. — Nietzki, H. und R. Gall, Azonaphtalin 886. — Oudemans, A. C., Dichte, Ausdehnungskoeffizient und Brechungsexponent des Äthyläthers 867. — Pellet, H. und L. Biard, Raffinose 878. — Pellizzari, G., Verbindungen des Ammoniaks mit Ammoniumsalzen 870. — Perrenoud, Harzsäuren aus der Familie der Abietineen 886. — Purdie, Einw. von Natriumalkoholaten auf Fumar- und Maleinsäureäther 870. — Renard, A., Elektrolyse der Salze 867. — Rosenfeld, G., Entstehung des Acetons 873. — Salzsäure, käufliche 895. — Schulze, E., Thermoregulator 865. — Sestini, F., Atomgewicht und physiol. Funktion der chemischen Elemente 888. — Spohr, L., Inversion des Rohrzuckers 879. — v. Stojentin, M., Einw. von Äthoxalchlorid auf Derivate des Harnstoffes und Guanidins 880. — Striegler, M., Melanurensäure 879. — Thomsen, Th., Gleichgewicht in wässerigen Lösungen 868. — Vulpius, G., Neues Antiseptikum Jodol 894. — Weidel, H. und F. Blau, Pyridinderivate 875. — Ziegeler, G. A., Verbesserung an der Spritzflasche 867.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 10 erscheint binnen kurzem.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Chemisches Centralblatt.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische u. technische Chemie.

1885. **Beiblatt.** 25. November.

Alle auf das Beiblatt bezüglichen Mitteilungen, Anfragen und Zusendungen sind zu richten an die Buchhandlung LEOPOLD VOSS in Hamburg, Hohe Bleichen 18.

Inserate werden mit 15 Pf. für die gespaltene, mit 30 Pf. für die durchlaufende Petit-Zeile berechnet. Bei größeren Inseraten und mehrmaligen Wiederholungen tritt entsprechende Ermäfsigung des Preises ein Beilagen nach Übereinkunft.

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg** (und **Leipzig**).

Im November 1885 erscheint:

Bakteriologische Diagnostik.

Hilfstabellen beim praktischen Arbeiten.

Von

Dr. **James Eisenberg.**

Lex. 8. kart. Preis ca. 4 Mark.

In unserm Verlage ist erschienen:

Tabellen zur qualitativen Analyse zum Gebrauch im chemisch-analytischen Laboratorium bearbeitet von **Dr. F. P. Treadwell** in Zürich unter Mitwirkung von **Prof. Dr. Victor Meyer** in Göttingen. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Lex. 8. Preis 4 Mark.

Ferd. Dümmlers Verlagsbuchhandlung (**Harwitz & Gossmann**) in **Berlin**, SW. 12.

Verlag von **Friedrich Vieweg und Sohn** in **Braunschweig.**

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

Dr. R. Frühling und **Dr. J. Schulz,**

gerichtl. vereid. Handels-Chemiker zu Braunschweig.

Anleitung zur Untersuchung der für die Zucker-Industrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Producte, Nebenproducte und Hülfssubstanzen. Zum Gebrauche zunächst für die Laboratorien der Zuckerfabriken, ferner für Chemiker, Fabrikanten, Landwirthe und Steuerbeamte, sowie für landwirthschaftliche und Gewerbeschulen. Mit 99 eingedruckten Holzstichen. **Dritte** vermehrte und verbesserte Auflage. gr. 8°. geh. **Preis 11 Mark.**

Verlag von **Ferdinand Enke** in **Stuttgart.**

Soeben erschien:

Handbuch

der

Analytischen Chemie

von

Dr. Alexander Classen,

Professor der Chemie an der Kgl. Techn. Hochschule zu Aachen.

Dritte verbesserte und vermehrte Auflage.

II. Teil:

Quantitative Analyse.

Mit 73 Holzschnitten. 8°. geh. Preis M. 8.—

Mit diesem II. Teil ist das Handbuch der analyt. Chemie in dritter Auflage vollendet. Der I. Theil erschien vor 5 Monaten und kostet M. 4.—.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig) erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M. 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung. — Erschienen Lieferung 1—10.

H. von Helmholtz, Handbuch der physiologischen Optik. Zweite umgearbeitete Auflage. Lex. 8. Mit zahlreichen Holzschnitten. — Erscheint in etwa 10 Lieferungen von 5—6 Bogen. Preis der Lieferung 3 Mark.

Verlag von **Friedrich Vieweg & Sohn** in **Braunschweig.**
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)
Soeben erschien:

Graham-Otto's
ausführliches
Lehrbuch der Chemie.

Erster Band:
Physikalische u. theoretische Chemie
von
Dr. A. Horstmann, Prof. a. d. Universität Heidelberg
Dr. H. Landolt, Geh. Reg.-Rath, Prof. a. d. Landw. Hochschule Berlin
und
Dr. A. Winkelmann, Prof. d. Physik a. d. Akademie Hohenheim.
Dritte gänzlich umgearbeitete Auflage
des in den früheren Auflagen von BUFF, KOPP und ZAMMINER bearbeiteten Werkes.

Zweite Abtheilung:
Theoretische Chemie einschliefslich der Thermochemie
von **Dr. A. Horstmann.**
gr. 8°. geh. Preis 13 Mark.

Verlag von **Friedrich Vieweg & Sohn** in **Braunschweig.**
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)
Soeben erschien:

Mikroskopische Reaktionen.

Eine Anleitung
zur Erkennung verschiedener Elemente und Verbindungen unter dem Mikroskop als Supplement zu den Methoden der qualitativen Analyse.

Von **Dr. K. Haushofer,**
o. Professor der techn. Hochschule, auch Mitglied der Kgl. Bayer. Akademie d. Wissensch. in München.

Mit 137 Illustrationen. gr. 8. geh.
Preis 4 Mark 50 Pfge.

Ein Chemiker,
der das **Polytechnikum in Zürich** absolviert hat, sucht eine Stelle in einer chemischen Fabrik. Beste Zeugnisse und Empfehlungen stehen zu Diensten.
Gefl. Offerten sub Chiffre **H 5225 Z** an die Annoncen-Expedition **Haasenstein & Vogler, Zürich.**

Verlag von **Friedrich Vieweg und Sohn** in **Braunschweig.**
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)
Soeben erschien:

Sechs Tafeln
mit
Netzen zu Krystallmodellen
zu der Einleitung in die Krystallographie und in die krystallographische Kenntniss der wichtigeren Substanzen von
Hermann Kopp.
Fünfte Auflage. quer 4. geh. **Preis 1 Mark 60 Pf.**

Verlag von **Friedrich Vieweg & Sohn** in **Braunschweig.**
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)
Soeben erschien:

Gorup-Besanez'
Lehrbuch der Chemie.
Erster Band:
Anorganische Chemie.
Siebente Auflage neu bearbeitet von
Albrecht Rau.
Mit zahlr. Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel.
gr. 8. geh. **Preis 12 Mark.**

Ia. Schlemmkreide
Billigste Bezugsquelle:
B. Baur, Soeflingen-Ulm.

Asbest-Pulver
wird bei regelmäfsiger Abnahme **billig geliefert.** Offerten unter **C. S. 24** an **Haasenstein & Vogler, Berlin.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

№ 48. **Chemisches** 2. Dezember 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

W. Spring, *Einwirkung von Bariumsulfat auf Natriumcarbonat unter starkem Druck.* Bekanntlich zersetzen sich diese beiden Salze beim Schmelzen vollständig, und wenn man nach dem Erkalten die Schmelze mit Wasser auszieht, so besteht der Rückstand nur aus Bariumcarbonat. Der Vf. hat gezeigt, dafs dieselbe Reaktion, wenn auch weniger vollständig, schon in der Kälte eintritt, sobald man Druck anwendet. 1 Tl. reines Bariumsulfat, durch Fällung dargestellt und bei 160° getrocknet, wurde mit 3 Tln. ebenfalls reinem Natriumcarbonat, und bei derselben Temperatur getrocknet, innig gemengt. Dieses Gemenge diente dazu, den Einfluſs des Druckes allein, dann den des Druckes und der Zeit, und endlich den von Druck und Temperatur zu studieren. Es wurde jedesmal 1 g angewendet, und der durch Druck erhaltene kleine Cylinder so fein als möglich gepulvert. Das Pulver wurde dann mit kaltem Wasser ausgewaschen, der unlösliche Rückstand auf einem Filter gesammelt und analysiert.

1. *Einfluſs des Druckes allein.* Nach einer Kompression auf etwa 6000 Atm., welche nur einige Augenblicke gedauert hatte, waren 0,94 p. c. Bariumsulfat in Carbonat umgewandelt worden. Zur Kontrolle war eine andere Probe ohne Anwendung von Druck, im übrigen aber ebenso behandelt worden und zeigte nur Spuren von Bariumcarbonat. Es ist demnach erwiesen, dafs schon allein der Druck die Umwandlung von etwa 1 p. c. Sulfat bewirken kann. Pulverisiert man den erhaltenen Cylinder, setzt das Pulver dann einer neuen Kompression aus, u. s. f., so nimmt die Menge des gebildeten Bariumcarbonats zu. Der Vf. erhielt nach dreimaliger Wiederholung 4,78 p. c. und nach sechsmaliger 8,99 p. c.

2. *Einfluſs des Druckes und der Zeit.* Indem man die durch ein-, drei oder sechsmalige Wiederholung des Druckes erhaltenen Cylinder eine kürzere oder längere Zeit hindurch sich selbst überliefs, so erhielt man folgende Resultate:

Zahl der Kompressionen	0 Tage	7 Tage	14 Tage	21 Tage	28 Tage
Eine Kompression von 6000 Atm.	0,94	1,60	3,08	3,94	3,84
3 Kompressionen	4,78	6,78	9,01	—	9,15
6 Kompressionen	8,99	9,94	10,89	—	11,08

Hieraus ergiebt sich, dafs die chemische Wirkung mit dem Druck nicht aufhört, sich aber nach einer gewissen Zeit vollendet; jedoch scheint erst nach vierzehn Tagen der Druck aufzuhören. Dies erklärt sich, wenn man annimmt, dafs die Materie selbst in festem Zustande die Fähigkeit der Diffusion besitzt. Vergleichende Versuche in obiger Weise ausgeführt, ergaben, dafs ohne Anwendung von Druck, selbst nach 37 Tagen nur kaum wahrnehmbare Spuren von Bariumcarbonat gebildet waren.

3. *Einwirkung von Druck und Temperatur.* Drei Cylinder, erhalten durch dreimalige, resp. sechsmalige Kompression, wurden in zwei gleiche Teile zerschnitten. Zwei dieser Hälften wurden ohne Anwendung von Wärme 14 Tage sich selbst überlassen und dann analysiert. Man erhielt 9,01, resp. 10,98 p. c. (siehe die obige Tabelle). Die anderen Hälften wurden drei Stunden lang auf 120° zur Trockne erhitzt und dann analysiert.

Wider Erwarten ergab die Analyse, dafs diese Hälften weniger Bariumcarbonat enthielten, als die ersten, nämlich nur 7,07, resp. 9,89; hiernach ist zu schliefsen, dafs die Wärme eine dem Drucke entgegengesetzte Wirkung ausgeübt hat. Diese, in mehr als einer Hinsicht bemerkenswerte Thatsache zwingt zu der Annahme, dafs beim Schmelzen eines Gemenges der beiden Salze die Wärme als solche nicht interveniert, sondern dafs die Zersetzung nur durch die innige Berührung der Teilchen innerhalb der geschmolzenen Masse bewirkt wird. (Bull. Paris. **44**. 166—69. 5. Sept. Par. Soc. Chim.)

4. Organische Chemie.

L. Pratesi, *Über das Oxymethylen.* Wenn man in einer geschlossenen Röhre Oxymethylen mit Spuren von Schwefelsäure auf 115° derart erhitzt, dafs nur der Teil der Röhre, welcher die Substanz enthält, erwärmt wird, so dafs das Produkt in dem nicht erhitzten Teil sublimieren kann, so setzen sich dort feine weifse Nadeln an. Für diesen Versuch ist es von höchster Wichtigkeit, nur vollkommen trockne Substanzen anzuwenden. Man reinigt das Produkt durch Sublimation bei etwa 45°. Auf diese Weise erhält man sehr leicht biegsame Nadeln bis 10 cm Länge. Der Körper schmilzt bei 60—61° und ist löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Seine Lösung ist neutral, sie reagiert auf ammoniakalisches Silbernitrat bei Gegenwart von Kali. Die Dampfdichte entspricht der Formel $(CH_2O)_3$. Der früher von BUTTLEROW erhaltene Körper, welchen HOFMANN für Trioxymethylen erklärte, mufs demnach eine andere Formel haben. Der Vf. stellt vorläufig nur die Formel $(CH_2O)_n$ auf und läfst dem früher bekannten Körper den Namen Trioxymethylen. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 139.)

L. Pratesi, *Einwirkung von Formaldehyd auf Anilin.* Mischt man wässerige, sehr verdünnte Lösungen von Oxymethylen und Anilin, so erhält man nach einiger Zeit blätterige, mikroskopische, quadratische Krystalle. Wenn man eine geringe Menge Anilin anwendet, so entstehen prismatische Krystalle. Die quadratischen schmelzen, nachdem sie über Kalk getrocknet sind, bei 48—49°. Die Substanz giebt ein Chloroplatinat. $C_{13}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Sie ist wahrscheinlich *Diphenylmethylendiamin*, $CH_2(NH.C_6H_5)_2$.

Was die prismatischen Krystalle betrifft, so kann man sie durch wiederholtes Umkrystallieren aus einem Gemenge von Alkohol und Äther reinigen; sie schmelzen dann bei 140—141° und scheinen identisch mit dem von TOLLENS unter denselben Bedingungen erhaltenen Körper zu sein (Ber. Chem. Ges. **17**. 653), welcher *Anhydroformaldehydanilin* genannt wurde. Der Vf. betrachtete ihn als *Diphenyldimethylendiamin*, $CH_2\langle\begin{matrix}N(C_6H_5)\\N(C_6H_5)\end{matrix}\rangle CH_2$; es ist wahrscheinlich, dafs er sich aus dem früher beschriebenen durch Verlust von Anilin erhaltenen Körper:

$$2C_{13}H_{14}N_2 = C_{14}H_{14}N_2 + 2C_6H_7N$$

bildet.

Aufser diesen beiden Basen entsteht bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Anilin noch eine dritte, ebenfalls basische, in Alkohol fast unlösliche, unschmelzbare Substanz von der Formel C_7H_7N oder einem Multiplum derselben. Sie ist demnach isomer oder polymer mit dem Diphenyldimethylendiamin.

Das von dem Vf. früher (s. oben) beschriebene α-Trioxymethylen wirkt nicht auf Anilin ein. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 351.)

A. Denaro, *Über Dichlorvinylmethyläther*, $CCl_2=CH—O—CH_3$. Diesen stellte der Vf. her, indem er 104 g Trichloräthylen mit 144 g Kaliummethylat auf 50—60° am Rückflufskühler erhitzte. Durch Zusatz von Wasser scheidet sich der gebildete Körper als dickes Öl ab, welches man über Chlorcalcium trocknet und rektifiziert. Man erhält eine bei 109—110° siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,2934 bei 0°, welche sich an der Luft teilweise unter Entwicklung von Salzsäure zersetzt. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_2HCl_3 + KOCH_3 = CCl_2=CH—OCH_3 + KCl.$$

Mit verdünnter Schwefelsäure im Sandbad behandelt, geht sie in *Dichloraldehyd*, $CHCl_2—COH$, welches bei 56—57° schmilzt, über. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 117.)

Hugo Schöne, *Über Chlorcarbonylsulfamyl und seine Einwirkung auf stickstoffhaltige Verbindungen.* Das Chlorcarbonylsulfamyl $CO\overset{SC_5H_{11}}{Cl}$ wurde folgendermafsen dargestellt: Chlorkohlenoxyd wurde in Amylmercaptan bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet; da hierbei Wärmeentwicklung auftrat, so war die Reaktion anscheinend sofort vor sich gegangen. Bei dem darauf folgenden Destillationsversuche zeigte es sich indessen, dafs das Chlorkohlenoxyd nur sehr wenig auf das Mercaptan eingewirkt hatte, da ersteres beim Erhitzen in der Hauptsache unverändert aus der Lösungsflüssigkeit entwich. Eine zweite, mit Phosgen gesättigte Mercaptanlösung liefs man daher einige Zeit ruhig stehen. Schon nach einigen Stunden traten in der klaren Flüssigkeit Gasblasen auf, die aus Salzsäure bestanden. Später wurde diese Entwicklung noch reichlicher, und nach einigen Tagen schien die Reaktion beendet. Bei der jetzt vorgenommenen Destillation entwichen zunächst Ströme von Salzsäuregas und überschüssigem Phosgen, sodann ging eine geringe Menge Destillat bis 190° über; der Siedepunkt der Hauptmenge lag zwischen 190° und 195°. Eine ganz geringe Menge ging erst bei 200° über, dieselbe bestand jedenfalls aus Produkten partieller Zersetzung und aus Verunreinigungen der angewandten Substanzen. Das bis 190° siedende Destillat erwies sich als ein Gemenge von noch unzersetztem Amylmercaptan und Chlorcarbonylsulfamyl, während der bei 190—195° siedende Teil das letztere fast rein enthielt. Zur weiteren Reinigung wurde dasselbe, nachdem es über Chlorcalcium getrocknet worden war, mehrfacher fraktionierter Destillation unterworfen und lieferte endlich ein bei 193° konstant siedendes, wasserhelles und das Licht stark brechendes Liquidum vom spez. Gew. 1,078 bei 17,5°. Sein eigentümlicher, unangenehmer Geruch erinnert einmal entfernt an Mercaptan, sodann an Amylalkohol. Im Gegensatze zu Chlorkohlensäureäther raucht es im ganz reinen Zustande selbst an feuchter Luft nicht, ist überhaupt beständiger gegen Wasser, als der erstere. Nachdem die Flüssigkeit nochmals über Chlorcalcium getrocknet und destilliert worden war, wurde das nun chemisch reine Produkt analysiert. Hierbei ergab sich die obige Formel. Das erhaltene Produkt war also unzweifelhaft Chlorcarbonylsulfamyl, und seine Entstehungsweise erhellt ohne weiteres aus folgender Gleichung:

$$COCl_2 + C_5H_{11}SH = CO\overset{Cl}{SC_5H_{11}} + HCl.$$

Die nachfolgenden Versuche wurden angestellt, um die in obiger Gleichung angegebene Konstitution der Verbindung festzustellen und ihre Eigenschaften kennen zu lernen.

Mit *Natriummethylenmercaptid* giebt das Chlorcarbonylsulfamyl den Äther $CO\overset{SC_5H_{11}}{SCH_3}$, mit Natriumalkohohat den Äther $CO\overset{SC_5H_{11}}{C_2H_5}$. Wahrscheinlich lassen sich noch mehrere analoge Äther auf ähnliche Weise herstellen. Hiernach scheint die obige Formel erwiesen.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorcarbonylsulfamyl entsteht Amidocarbonylsulfamyl nach der Gleichung:

$$CO\overset{Cl}{SC_5H_{11}} + 2NH_3 = CO\overset{NH_2}{SC_5H_{11}} + NH_4Cl,$$

in welchem das ursprüngliche Chlor durch Amid ersetzt ist. Es ist in kaltem Wasser ganz unlöslich, in heifsem leicht löslich und zersetzt sich damit beim Kochen unter Freiwerden von Amylmercaptan, in Alkohol und Äther löst es sich mit Leichtigkeit.

Mit Anilin, als dem Phenylamin, reagiert Chlorcarbonylsulfamyl unter starker Temperaturerhöhung, wobei eine Verbindung, $CO\overset{NHC_6H_5}{SC_5H_{11}}$, entsteht, welche der Vf. *Phenylamidocarbonylsulfamyl* nennt, und zwar nach der folgenden Gleichung:

$$CO\overset{SC_5H_{11}}{Cl} + 2C_6H_5NH_2 = CO\overset{SC_5H_{11}}{NHC_6H_5} + C_6H_5NH_2HCl.$$

Durch Einwirkung von Harnstoff bildet sich *Uramidocarbonylsulfamyl*, $CO\overset{NH_2}{NHCOSC_5H_{11}}$, welches, je nachdem man mehr oder weniger Harnstoff anwendet, nach einer der beiden folgenden Gleichungen sich bildet:

$$\text{I. } CO\overset{SC_5H_{11}}{Cl} + 2CO\overset{NH_2}{NH_2} = CO\overset{NH_2}{NHCOSC_5H_{11}} + CO\overset{NH_2}{NH_2} + HCl.$$

$$\text{II. } CO\overset{SC_5H_{11}}{Cl} + SO\overset{NH_2}{NH_2} = CO\overset{NH_2}{NHCOSC_5H_{11}} + HCl.$$

Mit kochendem Wasser zersetzt sich Uramidocarbonylsulfamyl sehr leicht, während es in kaltem Wasser völlig unlöslich ist. Mit alkoholischem Ammoniak wird es in Biuret und Amylsulfhydrat zerlegt, alkoholische Kalilauge regeneriert Harnstoff neben kohlensaurem Kali und Mercaptan. Verfährt man bei der letzteren Reaktion nicht sehr vorsichtig, so wird der Harnstoff sofort wieder in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt.

In sehr verdünnt alkoholischer Lösung liefert Uramidocarbonylsulfamyl mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid weifse Niederschläge, die ebenso wie die schon früher beschriebenen Doppelverbindungen in Äther und Alkohol völlig unlöslich sind. Mit Platinchlorid entsteht ebenfalls eine Doppelverbindung, aber dieselbe ist so leicht löslich in verdünntem Alkohol, dafs sie anfangs ganz übersehen wurde.

Wie A. W. HOFMANN angiebt, liefert Allophansäureäther, der ja eine dem Uramidocarbonylsulfamyl ganz analoge Verbindung ist, mit wässerigem Ammoniak im geschlossenen Rohre erhitzt Biuret, während bei Behandlung mit Anilin das diphenylartige Biuret entsteht. Daher wurde geprüft, ob sich Uramidocarbonylsulfamyl ebenso verhalte. Vf. erwartete, dafs die erstere Reaktion ebenso vor sich gehen werde, während er bei der zweiten ein monophenyliertes Produkt zu erhalten hoffte. Nachdem die Verbindung mit wässerigem Ammoniak längere Zeit im Rohre auf 100° erhitzt worden war, ergab sich in der That Amylmercaptan und Biuret, dessen Schmelzpunkt bestimmt wurde. Aber auch die zweite Reaktion war ganz in der von HOFMANN beschriebenen Weise vor sich gegangen, es war Diphenylbiuret entstanden.

Da es wahrscheinlich war, dafs noch ein anderes Wasserstoffatom im Uramidocarbonylsulfamyl durch ein Radikal vertretbar sei, liefs Vf. Acetylchlorid auf dasselbe einwirken. Dasselbe lieferte jedoch im offenen Kölbchen kein Resultat, da die zur Reaktion notwendige Temperatur jedenfalls nicht erreicht werden konnte. Es wurden daher entsprechende Mengen im Rohre eingeschlossen und zwei Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Öffnen entwich etwas Salzsäure. Im Rohre war neben grofsen, gut ausgebildeten Nadeln eine weifse, undeutlich krystallinische Masse zu bemerken, die sich nicht in Benzol löste und, wie die Untersuchung lehrte, aus salzsaurem Harnstoff bestand. Die Nadeln wurden aus Benzol umkrystallisiert und nach längerem Stehen unter dem Exsiccator der Analyse unterworfen. Sie erwiesen sich als *Acetyluramidocarbonylsulfamyl*, $CO\begin{smallmatrix}NHCOSC_5H_{11}\\NH(CH_3CO)\end{smallmatrix}$, welches sich leicht in Benzol, Alkohol und Äther löst.

Auch Sulfoharnstoff wirkt auf Chlorcarbonylsulfamyl ein, das entstandene Produkt konnte nicht analysiert werden, aus seinem Verhalten ergiebt sich aber, dafs es die Formel $CS\begin{smallmatrix}NH_2\\NHCOSC_5H_{11}\end{smallmatrix}$ besitzt und wahrscheinlich nach folgender Gleichung entsteht:

$$CS\begin{smallmatrix}NH_2\\NHCOSC_5H_{11}\end{smallmatrix} + 2C_6H_5NH_2 = C_5H_{11}SH + CO\begin{smallmatrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{smallmatrix} + CS\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix},$$

mit Monophenylharnstoff wurde eine in weifsen Nadeln krystallisierende Verbindung erhalten, welche aber nicht völlig rein war.

Mit reinem Phenylsulfoharnstoff bildete sich *Phenylsulfuramidocarbonylsulfamyl*. $C\begin{smallmatrix}NHC_6H_5\\NHCOSC_5H_{11}\end{smallmatrix}$.

Mit Diphenylharnstoff trat eine tiefergehende Zersetzung ein, wobei Salzsäure, Kohlensäure, ein dunkles Harz und Phenylsenföl entstanden.

Mit Diphenylsulfoharnstoff erhielt man *Diphenylsulfuramidocarbonylsulfamyl* nach der Gleichung:

$$CO\begin{smallmatrix}Cl\\SC_5H_{11}\end{smallmatrix} + CS\begin{smallmatrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{smallmatrix} = CS\begin{smallmatrix}NHC_6H_5\\N(C_6H_5)COSC_5H_{11}\end{smallmatrix} + HCl.$$

Dasselbe giebt beim Entschwefeln durch Quecksilberoxyd in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung *Diphenylguanidin*, $C(NH)\begin{smallmatrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{smallmatrix}$.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs sich das Chlorcarbonylsulfamyl stickstoffhaltigen Verbindungen gegenüber ganz ähnlich wie Chlorkohlensäureäther verhält. Wie dieser letztere mit Ammoniak und Anilin Urethan, resp. Phenylurethan liefert, so erhält man durch Behandlung mit ersterem die entsprechenden geschwefelten Verbindungen Amidocarbonylsulfamyl und Phenylamidocarbonylsulfamyl. Dem Allophansäureäther steht das Uramidocarbonylsulfamyl gegenüber, und auch gegen die Derivate des Harnstoffes verhält sich das geschwefelte Chlorid dem Chlorkohlensäureäther entsprechend.

Am leichtesten und glattesten lassen sich die Derivate des Ammoniaks und Anilins darstellen, sie werden schon bei gewöhnlicher Temperatur gebildet. Auf alle Harnstoffverbindungen reagiert das Chlorcarbonylsulfamyl erst in der Wärme. Die Reagenzien

bilden anfangs eine klare Lösung, nach einiger Zeit tritt jedoch Gasentwicklung ein. Da die carbsulfamylierten Körper nicht mehr erhalten wurden, wenn bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt wurde, so bestand das entweichende Gas jedenfalls aus Zersetzungsprodukten der genannten Körper. Ein Freiwerden von Salzsäure wurde aufser bei der Bildung von Uramidocarbonylsulfamyl nur bei der Einwirkung des Chlorids auf Diphenylsulfoharnstoff bemerkt, und zwar ist diese Erscheinung sehr wahrscheinlich durch die leichte Zersetzlichkeit des primär entstandenen salzsauren Diphenylsulfoharnstoffes bedingt.

Die mitgeteilten Umstände berechtigen daher zu folgender Auffassung: Zwei Moleküle der untersuchten stickstoffhaltigen Körper treten in Wechselwirkung mit einem Molekül Chlorcarbonylsulfamyl; neben den carbsulfamylierten Körpern wird eine salzsaure Verbindung gebildet. Die Konstitution der ursprünglichen Körper wird nicht geändert, sondern es tritt nur Carbonylsulfamyl an Stelle eines Wasserstoffatomes, während Salzsäure abgespalten wird.

Die Sonderstellung, welche, wie W. Will (Ber. Chem. Ges. **14**. 1485) in seiner Abhandlung über die „Einwirkung von Chlorkohlenoxyd und Alkylhalogenen auf substituierte Sulfoharnstoffe" berichtet, die letzteren, resp. ihrer Einwirkung auf Phosgen, resp. Allylhalogene einnehmen, konnte bei des Vf.s Versuchen nicht bemerkt werden; die geschwefelten Harnstoffe verhielten sich dem Chlorcarbonylsulfamyl gegenüber ganz wie die entsprechenden ungeschwefelten Verbindungen. (Journ. prakt. Chem. **32**. 241—61. Ende Okt. Leipzig.)

V. Oliveri, *Über die Einwirkung einiger Säurechloride auf Chloralallylat.* Oglialow hat dem Chloralhydrat die Strukturformel $CCl_3.CH(OH)OCH_2CH{-}CH_2$ gegeben. Um die Gegenwart von OH festzustellen, hat der Vf. die Einwirkung der Säurechloride auf diesen Körper untersucht.

Einwirkung von Acetylchlorid. Man setzt allmählich 32 g Acetylchlorid zu 75 g Chloralallylat und beendigt die Reaktion durch Erhitzen des Gemenges während einer halben Stunde im Wasserbade, wäscht dann mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rektifiziert. Auf diese Weise erhält man eine ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, begabt mit einem an Essigsäure erinnernden Geruch von der Formel $CCl_3.CH\langle^{OC_2H_3O}_{OC_3H_5}$.

Einwirkung von Benzoylchlorid. Diese verläuft ganz anders; man erhält, wenn man ebenso, wie oben angegeben ist, verfährt, eine farblose, bei 225—227° siedende Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Allylbenzoats $C_6H_5{-}COOC_3H_5$ besitzt. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 13.)

Canzoneri und **Spica,** *Kondensation von Aceton und Mesityloxyd mit den Amiden der Fettreihe.* Die Vff. haben die Kondensation des Acetons mit Acetamid ausgeführt in der Hoffnung, dadurch die Synthese des β-Collidins zu bewirken. Die erhaltenen Resultate waren aber durchaus anderer Art.

1. *Aceton, Acetamid und* $ZnCl_2$. Man erhitzt 20 g Aceton, 8 g Acetamid und 30 g Chlorzink fünf bis sechs Stunden lang auf 135—140°. Es bildet sich eine braune, zähe Masse, welche man in Wasser löst; die Lösung wird alkalisch gemacht, mit Äther erschöpft, die ätherische Lösung angesäuert, dekantiert, alkalisch gemacht und von neuem mit Äther erschöpft. Der Rückstand nach dem Abdampfen des Äthers wird fraktioniert. Man erhält hauptsächlich einen zwischen 160—162° siedenden Körper, welcher aus *Dehydrotriacetonamin* $C_9H_{15}N$ (Heintz) besteht. Die zwischen 180—300° siedende Fraktion lieferte ein bei 240° siedendes Alkaloid von durchdringendem Geruch, welches sich an der Luft verändert. Es scheint die Formel $C_{15}H_{23}N$ zu haben. Zu gleicher Zeit bilden sich neutrale Körper, welche in dem angesäuerten Äther zurückbleiben und keinen Stickstoff enthalten.

II. *Aceton, Formamid und* $ZnCl_2$. Operiert man in derselben Weise mit 20 g Aceton 6 g Formamid und 30 g Chlorzink bei 100°, so erhält man dasselbe Dehydrotriacetonamin, und zwar 40 p. c. von der angewendeten Menge Formamid.

III. *Aceton und Acetamid bei 400°.* Erhitzt man ein Gemenge beider fünf Stunden lang auf 400°, so entsteht eine zähe Masse, welche aus einem komplexen Gemenge von hochsiedenden Alkaloiden besteht, die wahrscheinlich *Dehydrohexaacetonamin*, $C_{18}H_{27}N$, und *Dehydroheptacetonamin*, $C_{21}H_{31}N$, enthalten.

IV. *Mesityloxyd, Acetamid und* $ZnCl_2$. Verfährt man damit, wie oben angegeben, so entstehen kleine Mengen Alkaloid. Der gröfsere Teil siedet bei 175—180°; er besteht aus einer gelblichen Flüssigkeit von narkotischem Geruch, welcher verschieden von Dehydrotriacetonamin ist. Diese Base hat die Formel $C_9H_{13}NO$. Die Vff. nennen sie *Oxyhydro-*

collidin. Durch Abgabe von 1 Mol. Wasser könnte sie Isocollidin oder β-Collidin selbst liefern, nach der Gleichung:

$$C_8H_{13}NO = C_8H_{11}N + H_2O.$$

(Gazz. Chim. Ital. **14**. 341.)

A. Müller, *Einwirkung von Kalium- und Natriumsalzen auf die entsprechenden Salze des Tetramethylammoniums*. Die entsprechenden Salze wurden zu gleichen Äquivalenten bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander zur Einwirkung gebracht. Nach einer gewissen Zeit, während welcher man häufig schüttelte, wurde das Gemenge in ein bekanntes Volum absoluten Alkohols gegossen, so dafs man schliefslich eine alkoholische Flüssigkeit von 94—95 p. c. erhielt. Nach energischem Umschütteln und zweistündigem Absetzenlassen wurde filtriert, der Niederschlag mit absolutem Alkohol ausgewaschen und analysiert. Die erhaltene Zahl wurde nach einem vorläufigen Versuche wegen der Löslichkeit der niedergeschlagenen Salze in 95prozentigem Alkohol korrigiert. Man führte auch eine Reihe umgekehrter Reaktionen aus, indem man gleiche Äquivalente der durch die direkte Einwirkung erhaltenen Produkte aufeinander einwirken liefs.

Folgendes sind die Resultate:

1. *Tetramethylammoniumhydrat*. Die wässerige Lösung dieses Körpers kann über freiem Feuer fast bis zur Sirupskonsistenz konzentriert werden; beim Abkühlen scheidet sich das Hydrat in Krystallen ab, oder die ganze Flüssigkeit gesteht zu einer Masse. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuche wurden mit verdünnten Lösungen ausgeführt; die entwickelten Wärmen sind aus den bekannten Bildungswärmen berechnet.

Reaktionen.	Koeffizienten		Entwickelte Wärme (direkte Reaktion)
	direkte	indirekte	
2HCl in 1 Stunde	0,109	—	+ 0,1 cal
„ 18 „	—	0,892	—
„ 25 „	0,119	—	—
2NaCl in 24 „	0,227	—	+ 0,1 cal
K_2SO_4 in 18 „	—	1,00	— 0,4 cal

2. *Monocarbonat*. Dieser Körper wurde erhalten durch Einwirkung von 1 Molekül $Ag_2CO_3 + {}^1/_{10}$ Mol. Ag_2O auf ein Doppelmolekül Jodid in kaltem Wasser. Nach der Analyse setzte man noch soviel $N(CH_3)_4HCO_3$ hinzu, dafs reines Monocarbonat entstand. Zwei Versuche geben für die Bildungswärme des Carbonats 19,12 cal und 19,08 cal bei Gegenwart von $150H_2O$ auf ein Molekül. Alle Bildungswärmen, welche sich auf die Carbonate beziehen, müssen um 0,4 cal, und diejenigen der Dicarbonate um 1,2 cal erhöht werden; diese Korrektion ist deshalb nötig, weil die Kohlensäure, welche sich bei der Behandlung des Carbonats mit Salzsäure entwickelt, Flüssigkeit in Bläschenform mit fortreifst, weshalb dem Kalorimeter nicht alle zur Verdampfung nötige latente Wärme entzogen wird. Folgendes sind die mit $[N(CH_3)_4]_2CO_3$ erhaltenen Resultate:

Reaktionen.	Koeffizienten		Entwickelte Wärme (direkte Reaktion)
	direkte	indirekte	
2KCl in 28 Stunden	0,865	—	+ 1,2 cal
in 20 Minuten	0,876	0,117	—
2NaCl in 28 Stunden	0,976	—	+ 1,5 cal
K_2SO_4 in 24 Stunden	—	1,00	+ 0,7 cal
in 25 Minuten	0,012	—	—
in 3 Minuten	—	0,988	—
Na_2SO_4 in 24 Minuten	0,307	0,700	+ 0,7 cal

3. *Dicarbonat*. Dieser Körper wird erhalten, wenn man eine etwas konzentrierte Carbonatlösung mit Kohlensäure sättigt. Das Dicarbonat kann krystallisiert erhalten werden, wenn man seine wässerige, konzentrierte Lösung mit Alkohol mischt und der Einwirkung von Ätherdämpfen aussetzt. Man erhält auf diese Weise entweder hexago-

nale Tafeln oder lange Nadeln; beide Krystalle scheinen dem klinorhombischen System anzugehören; sobald man sie aus ihrer Mutterlauge entfernt, zerfliefsen sie sofort. Das neutrale Carbonat krystallisiert unter diesen Bedingungen nicht. Das Sulfat krystallisiert entweder in Rhombenoktaedern oder in Nadeln; das Chlorid bildet blättrige Krystalle.

Die Bildungswärme des Dicarbonats bei Gegenwart von 150 H_2O für ein Doppelmolekül wurde gefunden: 20,93, 20,8 und 20,93 cal, wenn die Bildungswärme des Chlorids gleich 27,5 cal (THOMSEN) angenommen wird; der Verfasser fand 27,54 cal.

Bei den ersten Reaktionen der folgenden Tabelle war der gröfste Teil des gebildeten $KHCO_3$ als Niederschlag vorhanden; bei den anderen war das Dicarbonat gelöst. Die Bildungswärmen sind wie bei den früheren Versuchen berechnet.

Reaktionen	Koeffizienten		Enwickelte Wärme (direkte Reaktion)
	direkte	indirekte	
2 KCl in 27 Stunden	0,935	—	+ 1,2 cal
in 4 Stunden	0,956	—	—
in 15 Minuten	0,930	0,080	—
2 NaCl in 15 Minuten	0,948	0,041	+ 1,4 cal
K_2SO_4 in 27 Stunden	0,022	0,991	+ 0,7 cal
in 24 Minuten	0,025	—	—
Na_2SO_4 in 1 Stunde	0,224	—	+ 0,6 cal

Theorie der vorhergehenden Reaktionen. Wenn ein Salz in wässeriger Lösung sich teilweise dissociiert, so nimmt bekanntlich die Dissociationsspannung zu, sobald die Zahl der Salzmoleküle in der Lösung abnimmt; dies zeigte sich bei den Chlorhydraten der Amine, welche der Verfasser in seinen früheren Untersuchungen behandelt hat: eine konzentrierte Lösung des Chlorhydrats wurde durch einige Tropfen Phenolphtaleïn rot gefärbt, dann mit NaHO versetzt und in das 100—200fache Volum ebenfalls rot gefärbtes Wasser gegossen; sobald die beiden Lösungen sich mischen, trat die Entfärbung ein. Der Versuch gelingt ebenfalls mit NH_3HCl, aber er giebt negative Resultate mit den Alkalisalzen und denen des Tetramethylammoniums.

Indessen scheinen doch die folgenden Versuche zu zeigen, dafs im allgemeinen die Dissociationsspannung dieser letzten Salze in wässeriger Lösung niemals absolut gleich Null ist; denn wenn man konzentrierte, gegen Phenolphtaleïn neutrale Lösungen der Alkalisalze bereitet, welche kaum wahrnehmbar rosa gefärbt sind, so zeigt sich beim Mischen derselben mit einer grofsen Menge von neutralem Wasser eine in der Kälte kaum sichtbare, in der Wärme etwas mehr wahrnehmbare Färbung; die folgenden Resultate wurden bei 90° beobachtet; mit K_2SO_4 kaum wahrnehmbares Rosa, mit Na_2SO_4 Rosa; mit KCl und NaCl deutlich Rosa, mit $N(CH_3)_4Cl$ und $[N(CH_3)_4]_2SO_4$ sehr schwach Rosa.

Demnach verhalten sich die Alkalisalze wegen der Stärke ihrer Basis dem Phenolphtaleïn gegenüber, indem sie sich dissociieren, als sehr schwach basische Salze.

Bei den obigen Wechselzersetzungen wurde der in Alkohol erzeugte Niederschlag stets frei von $N(CH_3)_4$ = Salz gefunden. Es haben sich also keine in Alkohol beständige Doppelsalze bei diesen Versuchen gebildet, aber da diese Wechselzersetzungen im allgemeinen nicht vollständig sind, scheint es, dafs man diese Thatsache der teilweisen Dissociation zuschreiben mufs, welche, so gering sie auch sein mag, doch bei den zu dem Versuch verwendeten Salzen von gleicher Gröfsenordnung ist. Auf Grund dieser Erwägungen erklärt der Verfasser diese Reaktion wie folgt:

Es seien bei der direkten Reaktion α_1 und α_2 die Dissociationsspannungen der zusammengebrachten Salze; α_3 und α_4, die der durch Wechselzersetzung entstehenden Salze; a und b die Neutralisationswärme der Säure und Base des ersten Salzes (α_1) durch die Base und Säure des zweiten Salzes (α_2); a' und b' die analogen Werte für die Salze α_3 und α_4; endlich sei x der Koeffizient der direkten Reaktion in einem bestimmten Moment; dann ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion:

$$v_1 = K_1\alpha_1\alpha_2(1-x)^2(a+b).$$

und die der umgekehrten Reaktion:

$$v_2 = K_2\alpha_3\alpha_4x^2(a'+b').$$

Das Gleichgewicht tritt ein bei $v_1 = v_2$, woraus sich ergiebt:

$$\frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_3\alpha_4} = K\frac{x^2}{(1-x)^2}.$$

Infolge der Verminderung der Molekülzahl der beiden ursprünglichen aufeinander einwirkenden Salze nehmen α_1 und α_2 zu, während α_3 und α_4 abnehmen; wegen der Stabilität der betreffenden Salze werden aber α_3 und α_4 gegenüber α_1 und α_2 niemals zu vernachlässigen sein, und deshalb erhält man bei diesen Reaktionen niemals $x = 1$, aber wenn im Anfange der Reaktion einer der Koeffizienten α_1 und α_2 gegenüber der Spannung α_3 oder α_4 zu vernachlässigen ist, so muſs x nahezu gleich Null werden. Dies ist der Fall für H_2SO_4, welche in Lösungen nicht in wahrnehmbarer Weise dissociiert.

Für die direkten Reaktionen mit $N(CH_3)_4OH$ hat man $\alpha_1 = \alpha_4 = 0$, in aller Schärfe, d. h. $\frac{\alpha_1}{\alpha_4} = 1$; ferner hat man auch $a = 0$, $b' = 0$ und nahezu $b = \alpha_1$; überdies sind K_1 und K_2, welche hauptsächlich von der Temperatur abhängen, ebenfalls nahezu gleich: in diesem Falle hat man einfach:

$$\frac{L_2}{L_3} = \frac{x^2}{(1-x)^2},$$

da der Versuch zeigt, daſs $x < 0{,}5$ so folgt, daſs $\alpha_2 < \alpha_3$, d. h. die Alkalisalze sind weniger dissociiert, als die Salze des Tetramethylammoniums. (Bull. Par. **44**. 191—197. September. [Juli.] Croix.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

R. Ulbricht, *Untersuchung einiger Kürbissorten.* (L. V. St. **32**. 231—40.)

M. Jarius, *Über die Einwirkung von Salzlösungen auf den Keimungsprozeſs der Samen einiger einheimischer Kulturgewächse.* (L. V. St. **32**. 149—78. Breſslau.)

Berthelot, *Fixation des freien atmosphärischen Stickstoffs durch Thonboden.* Der Verfasser teilt Versuche mit, welche er mit vier Thonboden verschiedener Natur und verschiedenen Ursprungs ausgeführt hat, und aus denen sich zeigt, daſs alle vier die Eigenschaft besitzen, den freien atmosphärischen Stickstoff langsam zu fixieren. Dieser Vorgang ist unabhängig von der Nitrifistikation, sowie von der Kondensation des Ammoniaks. Er ist dem Einfluſs gewisser niederer Organismen zuzuschreiben. Im Winter findet er nicht statt, in besonders lebhafter Weise aber während der Zeit des Wachstums der Organismen. Durch eine Temperatur von 100° wird er unterbrochen. Er vollzieht sich ebensowohl in geschlossenen Gefäſsen, als auch in Berührung mit Luft, ebenso an völlig freier Luft auf der Spitze eines Turmes, als auch in einem geschlossenen Zimmer im Innern eines Bauwerks, endlich ebensowohl in der Dunkelheit als im Licht, obgleich in letzterem lebhafter. (C. r. **101**. 775—84. [26.] Oktober.)

Fittbogen, *Zur Wertschätzung des Knochenmehles.* (Hannoversche Land- u. Forstwirtschaftl. Ztg. 1885. 795; SCHEIBLER's N. Z. **15**. 177—78.)

Julius Stocklasa, *Studien über die Verwitterung der Sandsteine.* (L. V. St. **32**. 203—214.)

E. Flechsig, *Analyse verschiedener, unter gleichen Witterungs-, Boden- und Düngungsverhältnissen aufgewachsener Lupinen, Bohnen und Maissorten* (L. V. St. **32**. 179—92. Breſslau.)

Vibert und **Ogier**, *Über das Vorkommen von Albumin im Harn von Leichen.* Im Harn von Leichen aus der Morgue in Paris konnten die Verfasser in den meisten Fällen durch Erhitzen und Zusatz von Salpetersäure leicht die Gegenwart von Eiweiſs nachweisen. Dies zeigte sich auch in allen den Fällen, wo die Harnwerkzeuge durchaus keine Affektion erlitten hatten, sowie bei Personen, welche eines plötzlichen Todes gestorben waren. Die Menge des Albumins oder der Albuminoide war umso gröſser, je weiter die Fäulnis des Leichnams fortgeschritten war. Man weiſs andererseits, daſs man den Harn monatelang in geschlossenen Gefäſsen aufbewahren kann, ohne daſs er sich durch Erhitzen und Zusatz von Salpetersäure trübt; deshalb muſs angenommen werden, daſs das Albumin des Leichenharns von der Ablösung des Blasenepithels herrührt. Unter sonst gleichen Umständen ist der Albuminniederschlag umso gröſser, je geringer die Menge des in der Blase vorhandenen Harns ist. Diejenigen Harne, welche beim Erhitzen und bei Zusatz von Salpetersäure einen reichlichen Niederschlag gaben, waren auch vor dieser Behandlung schon trübe und konnten durch Filtrieren nicht geklärt werden. Was auf dem Filter

blieb, zeigte unter dem Mikroskop eine grofse Menge von Granulationen und Epithelzellen der Blase. Extrahiert man die Harnblase eines Kadavers und füllt sie mit destilliertem Wasser, so nimmt letzteres bald reichliche Mengen von Eiweifs auf.

Hieraus folgt, dafs man aus dem blofsen Vorhandensein von Eiweifs im Harn Gestorbener noch nicht auf Albuminurie beim lebenden Subjekt schliefsen darf. (Journ. Pharm. Chem. [5.] **12**. 364—65.)

Rudolph von Jaksch, *Über das Vorkommen von flüchtigen Fettsäuren im Harn unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen.* Der Verfasser fafst die Resultate seiner Beobachtungen folgendermafsen zusammen.

1. Im normalen menschlichen Harn finden sich Spuren von Fettsäuren bei höchstens 0,008 g in der Tagesmenge.

2. Aus dem normalen Harn kann man durch Behandlung mit oxydierenden Substanzen aus der Tagesmenge Harn 0,9—1,5 g Fettsäure gewinnen, und zwar konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden: Ameisensäure, Essigsäure, höchst wahrscheinlich auch Buttersäure.

3. Unter pathologischen Verhältnissen kommen im Harne Fettsäuren in relativ bedeutenden Mengen vor. 0,06—0,1 g in der Tagesmenge bei der febrilen Lipacidurie. Darunter wurden mit analystischen Methoden nachgewiesen: Essigsäure; doch scheinen andere Glieder der Fettsäurereihe auch nicht zu fehlen; bei der hepatogenen Lipacidurie treten in der Tagesmenge Urin 0,60 g Fettsäuren und darüber auf; aufser Essigsäure finden sich in einzelnen Fällen auch höhere Fettsäuren, vielleicht Baldriansäure.

4. Auch aus den Harnen, die von Fieber- und Leberkranken stammen, kann man nach Entfernung der flüchtigen Fettsäuren durch Einwirkung oxydierender Substanzen neuerdings Fettsäuren gewinnen, doch beträgt die Menge derselben nicht mehr als die unter den gleichen Verhältnissen aus normalem Harn gewonnene, nämlich 0,9—1,5 g.

Was die Natur der Fettsäuren betrifft, so hat Verfasser aus dem mit Oxydationsmitteln behandelten Fieberharn und durch analytische Methoden nachgewiesen: Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure. (Tagebl. d. Naturf. Vers. zu Strafsburg. 1885. 236. Wien).

Ernst Brücke, *Über das Alkophyr und über die wahre und die sogenannte Biuretreaktion* (vgl. **83**. 347. 685. 703 und 717). Die rote Färbung, welche Biuret in alkalischer Lösung mit Kupferoxydsalz liefert, wird nach den Beobachtungen des Vfs. beim Durchleiten von Kohlensäure durch die Lösung in Lasurblau übergeführt, welches auf Zusatz von Alkali wieder in Rot übergeht. Das vom Vf. früher dargestellte, den Peptonen nahestehende Verdauungsprodukt, welches er als „Alkophyr" bezeichnet, verhält sich obigen Reagenzien gegenüber ganz wie Biuret, auch giebt es wie dieses nach Einwirkung von kalter konzentrierter Schwefelsäure die obige Reaktion in unveränderter Weise. Trotzdem kann das Biuret als solches im Alkophyr nicht zugegen sein, denn es wird nicht wie letzteres durch Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Jodquecksilberjodkalium gefällt. Wahrscheinlich ist in dem Alkophyr ein dem Biuret identischer Atomkomplex in fester Bindung vorhanden.

Das Alkophyr erhält man auf folgende Weise: Blutfibrin wird der Einwirkung von künstlichem Magensaft (mit Phosphorsäure bereitet) so lange ausgesetzt, bis keine Zunahme der sogenannten Biuretreaktion mehr erfolgt, dann wird filtriert, das Filtrat mit Calciumcarbonat abgedampft, der Rückstand mit 94—95 Volumprozent Weingeist ausgezogen, das Alkoholextrakt auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Das so gewonnene Rohprodukt ist ein Gemenge verschiedener Körper, welche verschiedene Quantitäten locker gebundenen nicht oxydierten Schwefels beim Kochen mit alkalischer Bleiacetatlösung als Schwefelblei abgeben. Wird die wässerige Lösung dieses Rohproduktes mit ziemlich konzentrierter Lösung von Platinchlorid ausgefällt, filtriert, aus dem Filtrat das gelöste Platin durch metallisches Blei ausgeschieden, wieder filtriert und das Filtrat mit viel Alkohol, dann mit basischem Bleiacetat und schliefslich mit Ammoniak ausgefällt, durch Schwefelsäure entbleit; mit Ammoniak neutralisiert und zur Trockne verdampft, so enthält das so gereinigte Alkophyr keinen bleischwärzenden Schwefel mehr, wenn auch nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter sich noch ein Gehalt an Schwefel nachweisen läfst. Zur weiteren Reinigung wird mit Phosphorwolframsäure gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit Ätzbaryt zersetzt, der Barytüberschufs mit Ammoniumcarbonat gefällt und die Lösung auf dem Wasserbade verdampft. Die so erhaltene spröde, wenig hygroskopische Masse giebt mit Kalilauge und Kupfersulfat eine rote Färbung, die auf Zusatz von mehr Kupfer in Purpur, nicht in Violett übergeht. Nur unreine oder durch zu starkes Erhitzen umgewandelte Lösungen zeigen den Übergang ins Violette.

Die Lösungen der in die Bleiniederschläge übergehenden Körper färben sich tief violett, noch ehe dieselben mit Kupferoxydhydrat gesättigt sind. Die erste Fraktion des

Bleiacetatniederschlages ist durch Ferrocyankalium fällbar, die zweite nicht mehr; beide liefern Bleisulfid, der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag dagegen nicht.

Das Alkophyr ist schwer zersetzlich; es giebt die Biuretreaktion noch nach dem Kochen mit starker Salzsäure oder mit Barytwasser; nach der Einwirkung heifser Schwefelsäure oder Salpetersäure bleibt dieselbe aus.

Die Unterscheidung von Pepton und Eiweifs mittels der Biuretreaktion ist schwieriger, als gewöhnlich angenommen wird, da einerseits Eiweifslösungen bei Anwendung von sehr wenig Kupfer auch eine rote Farbe annehmen, andererseits Peptonlösungen bei Anwesenheit verschiedener Verunreinigungen eine blaue Kupferreaktion geben. Bei quantitativen kolorimetrischen Bestimmungen lassen sich diese Verunreinigungen beseitigen, aber nicht die Unsicherheit, welche durch die Existenz mehrerer verschiedener, mit Kali und Kupferoxydsalz sich rötender Peptone, resp. Alkophyre (DANILEWSKY, BRÜCKE) bedingt wird. (Sitz.-Ber. Akad. d. Wissensch. Wien. III. Abtlg. **87**. 141—160; Fortschr. d. Med. **3**. 707—708.)

Léon Schischkoff, *Über die Konstitution der Milch.* Um die wahre Natur der Milch zu erforschen, hat der Vf. eine Reihe synthetischer Versuche ausgeführt, welche als Kontrolle für die Resultate der Analyse dienen können.

Der Zustand, in welchem das Fett in der Milch enthalten ist, läfst sich durch die Behandlung einer Fettsubstanz mit einer Kalilösung von mittlerer Konzentration nachahmen, welche man in einer solchen Menge anwendet, dafs 50 Teile Kali auf 100 Teile Fett kommen. Nach längerer Einwirkung bei Siedehitze löst sich das Fett vollständig in der alkalischen Flüssigkeit, ohne dafs sich eine Spur von Glycerin in freiem Zustande abscheidet. Versetzt man diese Flüssigkeit durch überschüssige Säure, so erhält man das angewendete Fett wieder, allein es besitzt jetzt andere Eigenschaften. Es ist in Alkohol löslich geworden, verbindet sich mit Alkali vollständig, und wenn man ein gewöhnliches Fett selbst in sehr kleiner Menge hinzufügt, so erhält letzteres die Fähigkeit, mit sehr verdünnten alkalischen Carbonaten in eine vollständige Emulsion überzugehen. Um auf diese Weise eine Flüssigkeit zu bilden, welche mit der gewöhnlichen Milch im Äufseren eine aufserordentliche Ähnlichkeit hat, setzt man eine gewisse Menge modifizierten Fettes zu gewöhnlichem Fett hinzu und emulgiert dasselbe mit einer verdünnten Lösung von Kalium- und Natriumcarbonat; diese Emulsion versetzt man mit gepulvertem Calcium- und Magnesiumphosphat und einer gewissen Menge Caseïn, welches man zuvor mit sehr wenig Ammoniak zerrieben hat. Andererseits verbindet man Milch- oder Traubenzucker mit verdünnter Salzsäure und setzt eine Albuminlösung hinzu. Diese beiden Flüssigkeiten können gemischt werden, aber mit der Vorsicht, die saure Lösung in kleinen Portionen in die alkalische zu gieſsen und nach jedem Zusatz gut umzuschütteln. Die Verhältnisse der einzelnen Substanzen sind nach der bekannten Zusammensetzung der Milch zu regeln.

Damit die so dargestellte Flüssigkeit die Veränderungen der Milch zeige, mufs sie ein besonderes Ferment enthalten, ohne welches sich weder Rahm abscheidet, noch die Flüssigkeit unter Sauerwerden gerinnt. Anstatt des in der Milch enthaltenen wirklichen Fermentes, welches der Vf. noch nicht im reinen Zustande hat gewinnen können, bediente er sich vorläufig einer kleinen Menge sauer gewordener Milch; infolge dieses Zusatzes bildet sich bald eine dicke Schicht von Rahm, welche alle Eigenschaften des gewöhnlichen Rahms besitzt und in der gebräuchlichen Weise eine gute Butter giebt. Was die Milch anbelangt, so gerinnt sie mit der Zeit in ganz ähnlicher Weise, wie die normale Milch und scheidet später Molken ab.

Der Geschmack dieser künstlichen Milch läfst infolge des Ranzigwerdens des angewandten Fettes viel zu wünschen übrig.

Die echte Milch enthält aufser Ammoniak noch ein organisches Alkali, das Neurin. Ohne Zusatz von Ammoniak erhält man keine der Milch ähnliche Mischung. Die bläuliche Farbe der Milch rührt von einer Oxydation des modifizierten Oleïns und von der Bildung einer Verbindung dieses Körpers mit Ammoniak und Calciumphosphat her. Diese Färbung der künstlichen Milch ist weit weniger beständig, wahrscheinlich wegen der Abwesenheit des Neurins.

Nach dem Gesagten bildet sich die Milch durch Verteilung des Fettes in sehr feine Tropfen, welche von der alkalischen Flüssigkeit der Milch eingehüllt sind. Diese flüssige Hülle adheriert stark an der Oberfläche der Tröpfchen, wegen der Anziehung, welche das modifizierte Fett ausübt. Die oben erwähnte saure Flüssigkeit neutralisiert zum Teil die alkalische Lösung; aufserdem spielt die Salzsäure eine vermittelnde Rolle, infolge deren der Zucker und das Albumin eine Verbindung mit den in der alkalischen Lösung enthaltenen Körper eingehen.

Das modifizierte Fett giebt bei der Behandlung mit Ammoniak eine Verbindung, welche durch Einwirkung einer schwachen Säure zur Entstehung eines weifsen, geronnenen

Körpers führt, der ganz das Aussehen der Butter in dem Moment, wo sie sich beim Buttern ausscheidet, besitzt. In diesem Zustande hält das Fett eine grofse Menge Wasser zurück, welches durch Schmelzen, oder durch Einwirkung einer konzentrierten Säure daraus abgeschieden werden kann. Schlägt man die Milch oder die Sahne, so tritt ein Augenblick ein, in welchem sich die Butter von der Buttermilch trennt. Der Unterschied dieser beiden Produkte ist durch eine neue Verteilung der in der Milch enthaltenen Körper bewirkt. Der gröfste Teil der Alkalien und des modifizierten Fettes bleibt in der Flüssigkeit, während das Fett, welches seine Anziehungskraft zum Teil verloren hat, nur geringe Mengen Wasser, Caseïn und andere Produkte zurückhält. Schmilzt man die Butter, so scheidet sich eine neue Menge dieser Produkte ab, aber etwas davon bleibt immer in der Butter zurück. Die Sahne darf als ein Zwischenprodukt zwischen der Butter und der fetthaltigen Milch angesehen werden, ihre Bildung hängt von der Einwirkung des Fermentes ab.

Die Koagulation der Milch besteht ebenfalls in einer wahren Gärung, infolge deren Dissoziation der Verbindung eintritt, welche der Zucker mit der Salzsäure bildet. Ist diese Säure einmal in freiem Zustande abgeschieden, so zersetzt sie die Verbindung des modifizierten Fettes mit dem Ammoniak und dem Neurin, wonach diese Säure sich des amidierten Glycerins bemächtigt und die Fettsäuren abscheidet. Allmählich wandelt sich der freigewordene Zucker unter dem Einfluss des Fermentes in Milchsäure um, welche die Alkalien und die Salze löst und so die Molken bildet. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **12**. 348—351.)

Rudolf Wagner, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluss des Caffeïns auf Herz und Gefäfsapparat.* (Inaug. Dissert. 8. August. Berlin.)

Ch. Richet, *Über die physiologische Wirkung der Rubidiumsalze.* (C. r. **101**. 667 bis 669. [5.*] Oktober.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Eduard Linnemann, *Über die Absorptionserscheinungen in Zirkonen.* (Monh. f. Chem. **6**. 531—36. [9.*] Juli. Prag.)

Wm. Carl Hidden, *Über Hanksit, ein neues wasserfreies Natriumsulfat-Carbonat von St. Bernardino-County, Californien.* Das Mineral hatte die folgende Zusammensetzung:

SO_3	45,89,	entsprechend	Na_2SO_4,	81,45,
CO_2	5,42,	„	Na_2CO_3,	13,96,
Cl	2,36,	„	NaCl	3,89,
Na_2O	46,34,	„	Na_2O (Überschufs)	1,08.

Diese Zahlen führen zu der Formel $4Na_2SO_4 + Na_2CO_3 + {}^1/_2 NaCl$. (Amer. Journ. of Science [3.] **30**. 133—35. 23. Mai. Newark, N. J.).

C. Rammelsberg, *Über die Gruppe des Skapoliths.* (Math. Naturw. Mitt. d. Sitzber. d. kgl. preufs. Akad. d. Wiss. 295—313. 18. Juni.)

Dieulafait, *Anwendung der Gesetze der Thermochemie auf die geologischen Prozesse.* (C. r. **101**. 609—12. [14.*] Sept., 644—46. [28.*] Sept. u. 676—79. [5.] Okt. u. 642—45. [26.*] Oktober.)

Dieulafait, *Über den Ursprung der Phosphate und der eisenhaltigen Thone in den kalkigen Gesteinen.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **5**. 204—40. Juni; C.-Bl. 1884. 714.)

Kleine Mitteilungen.

Über die in Amerika übliche Darstellung von Aluminium, von MAX HERZOG. Thonerde wird in einer Röhre bis zum Rotglühen erhitzt und darüber Schwefelkohlenstoffdämpfe geleitet. Um die Reaktion zu befördern, wird die Masse von Zeit zu Zeit umgerührt, bis die Thonerde in geschmolzenes oder flüssiges Schwefelaluminium verwandelt ist. Wenn man Thonerde mit etwas Teer oder Terpentin gemengt, in einem mit Kohle gefütterten Tiegel, hiernach aber mit einem Gemenge von Schwefel und Soda erhitzt und einige Zeit glüht, so gewinnt man Schwefelaluminium-Schwefelnatrium; dieses kommt in einen Tiegel, der die Gestalt einer Röhre hat, und auf dessen Boden Kohlenwasserstoffgas geleitet wird. Man kann auch etwas festen oder

flüssigen Kohlenwasserstoff auf den Boden des Tiegels gelangen lassen, der das Aluminium aus seiner Verbindung mit Schwefel abscheidet. Aus dem Schwefelmetall oder Schwefelsalz läfst sich das Aluminium aber auch dadurch abscheiden, dafs man dieselben mit Eisenfeile oder einem anderen geeigneten Metalle mengt und schmilzt; oder auch, dafs man statt des Kohlenwasserstoffs Mitteldämpfe(?) in den Tiegel von dem Boden aus leitet.

Man benutzt auch Flammöfen mit zwei Herden, wovon sich einer über dem anderen befindet, oder zwei Flammöfen oder Tiegel, von denen einer höher als der andere ist, und die man beide vermittels eines Kanales oder einer Röhre in Verbindung bringt. In den untersten Ofen oder Tiegel kommt das Gemenge zur Aluminiumbereitung (Kryolith oder ein Doppelsalz von Chlornatrium und Chloraluminium), in den obersten Ofen kommt das Kochsalz, das für den untersten Ofen oder Tiegel eine Decke bilden soll. Man läfst alsdann soviel Kochsalz in den erhitzten unteren Ofen oder Tiegel auslaufen, dafs dessen Inhalt vollkommen damit bedeckt ist. Den unteren Ofen oder Tiegel erhält man dann in geeigneter Temperatur, bis der Inhalt geschmolzen ist, wonach man ihn umrührt und abläfst. Um das Aluminium vom Rückstand, der aus Fluornatrium und Chlornatrium besteht, zu scheiden, entfernt man zuerst das Chlornatrium, zerstöfst dann das Fluornatrium und kocht es mit Kalkmilch so lange, bis es zersetzt ist, worauf man das Ätznatron von dem Fluorkalium trennt und auf Natrium verarbeitet.

Behandelt man 100 Tle. geschlämmten Thon mit 600 Tln. englischer Schwefelsäure oder konzentrierter Salzsäure und erhitzt die Mischung zuletzt in einem Tiegel auf 450—500° C., vermischt den Rückstand mit 200 Tln. getrockneten Blutlaugensalz und 150 Tln. Kochsalz, erhitzt dieses Gemenge dann abermals bis zum Weifsglühen, so wird das reduzierte Aluminium sich auf dem Boden des Tiegels sammeln.

Das zur Darstellung des Aluminiums dienende Gemenge hat man in der Art zu modifizieren gesucht, dafs die Operation selbst bei kleinen Mengen sicher gelingt. Indem man das Chlornatrium, welches dem Chloraluminium, dem Doppelsalze von Chloraluminium und Chlornatrium, oder dem Doppelsalze von Fluoraluminium und Fluornatrium (Kryolith) gewöhnlich zugesetzt wurde, ganz oder gröfstenteils wegläfst, und dagegen eine angemessene Quantität Fluorcalcium zusetzt. Bei Anwendung des Doppelsalzes von Chloraluminium und Chlornatrium hat man bis dahin das letztere Salz in dem Verhältnis von 50 Tln. auf 100 Tle. des Doppelsalzes angewendet. Die Praxis aber hat gelehrt, dafs man mehr Aluminium erhält, wenn man das Chlornatrium in geringerer Menge anwendet oder ganz wegläfst. Wenn man das Aluminium aus dem Doppelsalze von Chloraluminium und Chlornatrium darstellen will, nimmt man auf 100 Tle. desselben Fluorcalcium (Flufsspat) und 20 Tle. Natrium, welche Verhältnisse indessen nach Umständen abgeändert werden können. Die Stoffe werden miteinander gemengt und dann auf den Herd des Flammofens (dessen Herd einen geneigten Teil hat) so eingerichtet, dafs das Metall in dem Mafse, als es reduziert wird, sich sammeln kann, gebracht, der vorher zum Rotglühen erhitzt wurde. Nachdem der Rost mit Brennmaterial beschickt ist, schliefst man den Ofen. Die Reaktion findet darauf statt und, indem man die Masse umrührt, vereinigt sich das Aluminium zu einer Masse auf dem geneigten Teile des Herdes, von wo man es abfliefsen lassen kann. Indem man erst den weifsesten und flüssigsten Teil der Schlacke, welcher hauptsächlich aus Chlornatrium besteht, abfliefsen läfst, kann man auch das Fluoraluminium, welches ein Nebenprodukt der Operation ist, daraus gewinnen.

Aus Fluoraluminium, welches man sich selbst darstellt, kann man das Aluminium in grofsem Mafsstabe, unabhängig von der Beschaffenheit des Kryoliths, fabrizieren. Man stellt sich aus Ammoniakalaun durch Glühen reine Thonerde dar, oder in Ermangelung dieses Salzes wird aus gewöhnlichem Kalialaun durch Glühen sogen. „gebrannter Alaun", Alumen ustum, dargestellt. Das erhaltene weifse Pulver wird fest in einem hessischen Tiegel eingestampft und etwa zwei Stunden lang bei Rotglühhitze geglüht; die erkaltete Masse wird nach einigem Auswaschen mit einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Natron (welche etwa $^1/_{10}$ des Gewichtes des Alauns enthält) zu einem Brei angerührt, getrocknet, etwa eine Stunde mäfsig geglüht und dann mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand ist reine, von Schwefelsäure völlig befreite Thonerde, die Grundbasis zur Darstellung von Aluminium. Das Fluoraluminium wird so dargestellt, dafs Flufssäuredämpfe, aus einer Blei- oder Platinretorte auf bekannte Weise entwickelt, in die reine Thonerde direkt hineingeleitet werden, wobei die Thonerde sich in einem Gefäfse von Platin befindet. Das Gefäfs mit seinem Inhalte mufs bis zur anfangenden Glühhitze erhitzt und, während des Einströmens des Flufssäuredampfes, die Thonerde mittels eines Platinstäbchens umgerührt werden. Die Thonerde nimmt während der Aufnahme des Flufssäuredampfes gegen das Doppelte an Volum zu, und mufs die Einströmung so lange fortgesetzt werden, bis 100 Tle. in die Arbeit genommene reine Thonerde mindestens eine Gewichtsvermehrung von 150 Tln. erhalten haben, wozu ungefähr $1^1/_2$ Stunden Zeit erforderlich sein dürften.

Aus dem Fluoraluminium wird das Aluminium auf nachstehende Weise dargestellt:

Eine beliebige Menge von Fluoraluminium wird mit der Hälfte seines Gewichtes in dünne Scheiben zerschnittenen Natriums in einen hessischen Tiegel geschichtet, die Masse eingestampft und mit $^1/_2$ Zoll hoher Schicht geschmolzenen und zerstofsenen Kochsalzes bedeckt, bei guter

Rotglühhitze (nicht Weifsglut) so lange erhitzt, bis in dem Tiegel ein zischendes oder krachendes Geräusch wahrgenommen wird, ein Anzeichen der erfolgten Reduktion, worauf die Erhitzung etwa 5—8 Minuten, nicht länger, fortgesetzt wird. Die geschmolzene Masse wird mittels eines Thonspatels oder Pfeifenstiels gut umgerührt, das Feuer zum Erlöschen gebracht und der gänzlich erkaltete Tiegel in ein Gefäfs mit Wasser gelegt, wodurch sich die graue Salzmasse auflöst, und das Aluminium auf dem Boden des Tiegels als runde, völlig metallische Kugeln zurückbleibt. Die Salzmasse, welche noch fein zerteiltes Metall enthält, wird geschlämmt und letzteres gesammelt.

Durch Reduktion des Schwefelaluminiums wird das Aluminium gewonnen, indem man das Schwefelaluminium mit wasserfreier schwefelsauer Thonerde in solchem Verhältnis vermischt, dafs der in derselben enthaltene Sauerstoff gerade ausreicht, um mit dem ganzen vorhandenen Schwefel schweflige Säure zu bilden. Die Mischung wird sodann in einer nicht oxydierend wirkenden Atmosphäre zum starken Glühen erhitzt, wobei Sauerstoff und Schwefel in Form von schwefliger Säure entweichen, und Aluminium zurückbleibt. Durch Umrühren der Masse wird die Wirkung befördert. Das erhaltene Aluminium kann in ähnlicher Weise, wie es beim Puddeln des Eisens üblich ist, behandelt und dann entweder gewalzt oder gehämmert werden. Oder das Schwefelaluminium wird in einer sauerstofffreien Atmosphäre zum Rotglühen erhitzt und dann trockenes Wasserstoffgas, oder durch Einwirkung von Wasserdampf erzeugte Gemenge von Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas darüber geleitet. (Techniker; Ind.-Bl. **22.** 339—40.)

Gegen das Schimmeln der Flaschenetiquetten. In etwas feuchten Räumen gelagerte Weinflaschen zeigen nach einiger Zeit eine grofse Zahl bräunlicher oder grünlicher Flecken, welche sich bei genauer Untersuchung als Schimmel erweisen. Man kann das Eintreten dieser unangenehmen Erscheinung auf einfache Weise folgendermafsen verhindern: Man löst in dem zur Herstellung des Kleisters dienenden Wasser in der Wärme gewöhnlichen Borax auf, läfst die Lösung erkalten, wobei sich ein grofser Teil des Borax wieder in Krystallen abscheidet, und verwendet diese Flüssigkeit anstatt Wasser zur Darstellung des Kleisters, welcher zum Aufkleben der Etiquetten zu dienen hat. Die Keime der Schimmelpflanze können sich auf dem Papiere der Etiquetten nur dann entwickeln, wenn sie die zu ihrer Entwickelung erforderlichen Nährstoffe aus dem Kleister beziehen können. Der Borax ist aber ein Körper, welcher die Entwickelung der Schimmelpflanzen vollständig unterdrückt, und bleiben daher die Etiquetten von Flaschen, welche mit boraxhaltigem Kleister aufgeklebt wurden, selbst in feuchten Kellern frei von Schimmelflecken. Wenn man den Hals der verkorkten Flaschen, bevor die Kapsel aufgesetzt wird, in Boraxlösung taucht und dann die Kapsel aufsetzt, so wird sich zwischen der oberen Fläche des Korkes und der Kapsel nie Schimmel entwickeln können. Eine Alaunlösung wirkt in ähnlicher Weise wie eine Boraxlösung der Entwickelung des Schimmels entgegen; die Anwendung der letzteren ist aber vorzuziehen, indem durch den Alaun die Farben und Metalle, womit der Druck der Etiquetten ausgeführt ist, leicht geändert werden können; der Borax hat aber gar keinen Einfluſs auf die Farben. Schliefslich sei noch bemerkt, dafs der mit Boraxlösung gefertigte Kleister selbst bei langem Aufbewahren weder sauer noch schimmelig wird, daher man sich eine gröfsere Menge dieses Kleisters auf einmal darstellen kann. (Allgem. Weinzeitung; Ind.-Bl. **22.** 335.)

Wasserbeständige, dauerhafte, galvanische Metallplattierung, von A. SCHAAG. Es ist vielfach über eine zweckmäfsige galvanische Plattierung des geschliffenen und polierten Eisens und Stahls geschrieben und gesprochen, auch sind eine Menge Vorschläge in dieser Beziehung gemacht worden, die sich jedoch meist als nicht durchführbar erwiesen; es wurden dabei alterdings Vorteile in Bezug auf die Plattierung minder wertvoller Metalle erreicht, namentlich bei der galvanischen Vernickelung und Vermessingung des Eisen- und Zinkgusses, wie auch der Zinkbleche, dagegen ist eine dauerhafte, solide und wetterbeständige Vernickelung des geschliffenen und polierten Eisens und Stahls trotz aller bisher darauf verwendeten Mühe nicht erreicht worden. Bekanntlich läfst sich Nickel galvanisch auf einer geglätteten, polierten Metallfläche nicht beliebig stark niederschlagen; hat der Niederschlag eine bestimmte Stärke erreicht, so springt er ab oder läfst sich abschälen und ist daher als eine rostfreie Vernickelung nicht zu verwenden. Es sind nun von verschiedenen Seiten Vorschläge gemacht, die polierten Eisensachen vorher stark zu vermessingnen oder zu verkupfern; Vf. hält dieses Verfahren aus dem Grunde nicht für vorteilhaft, weil, wenn sich die aufgetragene Nickelschicht abgenutzt hat, dann die unangenehme rote resp. gelbe Farbe des darunter befindlichen Metallüberzuges sofort zum Vorschein kommt und Gegenstände, bei welchen es auf eine weifse Farbe ankommt, dann durch die Oxydation des unteren Metalls ein unangenehmes Aussehen erhalten. Durch viele Versuche ist es Vf. nun gelungen, eine silberweifse Metallkomposition herzustellen, welche auf jeder selbst vollkommen glatten Fläche sehr fest haftet und galvanisch in jeder beliebigen Stärke niedergeschlagen werden kann. Diese Metallkomposition, Nickelbronze genannt, welche bedeutend billiger ist als Nickel, wird mit Vorteil auf allen polierten Metallflächen angewendet, namentlich auf poliertem Eisen

und Stahl; man erreicht schon allein mit dem Nickelbronzeüberzug einen genügenden Schutz gegen Rost; will man jedoch auf diesen Überzug noch eine Nickelschicht galvanisch auftragen, so haftet dieselbe sehr fest und kann in einem guten säurefreien Nickelbade sehr stark niedergeschlagen und auf diese Weise allen Metallen nicht allein das äufsere Aussehen eines Überzuges, sondern auch eine grofse Widerstandsfähigkeit desselben beim Gebrauch gegeben werden. Ferner eignet sich diese Nickelbronze wegen der schönen weifsen Farbe zu Überzügen auf Zinkguſs und Zinkblechwaren, und ist es hiebei nicht nötig, sogar sehr komplizierten feinen Zinkguſs vorher zu vermessingnen oder zu verkupfern; der Niederschlag bildet sich an den hohlen und vertieften Stellen ebensogut wie an den erhabenen. Man erreicht durch dieses Verfahren, namentlich bei der Fabrikation von Zinkgufslampen, Zinkgufskronen etc., bedeutende Ersparnis an Arbeitszeit. (Metallarbeiter 1885. 175.)

Neue Eiweifsreaktion. Wird wenig verdünnte Goldchloridlösung Eiweifskörpern, welche durch Ameisensäure sich in saurer Lösung befinden, zugesetzt, und die betreffende Flüssigkeit erwärmt, so wird dieselbe rosarot, bei weiterem Zusatz von Goldchlorid purpurrot, dann bläulich, dann tiefblau, und nach weiterem Zusatz setzt sich ein blauer, flockiger Niederschlag ab, während die darüberstehende Flüssigkeit wasserhell wird. Die Probe ist so empfindlich, dafs 1 g einer Serumlösung von 1 pro Million Gehalt an Eiweifs, mit 1 Tropfen konzentrierter Ameisensäure angesäuert, sich nach Zusatz eines Tropfens Goldchloridlösung von 1 p. mille rosarot färbt, nach dem zweiten Tropfen deutlich rot, nach dem dritten Tropfen blau wird. Ist die Eiweifslösung konzentrierter, so setze man mehr Ameisensäure hinzu, 4—5 Tropfen genügen für 50 ccm; die Lösung behält die purpurrote Färbung auch bei reichlichem Zusatz von Goldchlorid. Die beschriebene Reaktion wird von allen Eiweifskörpern und nur von solchen in der angegebenen Weise erhalten. Auch Gummilösung giebt mit Goldchlorid eine schöne purpurrote Farbe; das Rot wird aber, zum Unterschied von reinem Eiweifs, durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge prachtvoll orangegelb. (D. Med. Ztg.; Pharm. C.-H. **26**. 423.)

Tiefe Bohrlöcher, von H. F. Mohs. Einem Vortrage des Vf.s sind folgende Angaben entnommen.

	Tiefe in m
Domnitz bei Wettin	1002
Probst Jesar in Mecklenburg	1206
Sperenberg bei Zosen	1272
Unseburg bei Staſsfurt	1293
Lieth-Elmshorn in Holstein	1338
Schladebach bei Kötschau	1376

Das Bohrloch bei Schladebach, nahe der Station Kötschau der Bahn Corbetha-Leipzig gelegen, ist somit das tiefste Bohrloch, welches bisher auf der ganzen Erde ausgeführt wurde. Es gewinnt um so höheres Interesse dadurch, dafs diese aufserordentliche Teufe mit Hilfe der Diamantbohrung erreicht wurde. Die hierbei eingehaltenen Bohrlochdurchmesser sind aus folgender Tabelle zu entnehmen:

Gesamtteufe m	Weite mm	Gesamtteufe m	Weite mm
57,8	280	688,8	92
184,6	230	1080,0	72
201,7	185	1240,5	50
581,1	120	1376,0	48

Es werden Kerne bis zu 15 m Länge gewonnen. Die Durchschnittsleistung beträgt 6—10 m in 24 Stunden; die Maximalleistung war 55 m.

Die konstatierte Schichtenfolge ist:

	Mächtigkeit in m		Mächtigkeit in m
Dammerde und Sand . . .	5	Zubstein	44
Thon	20	Gips	11
Buntsandstein	140	Anhydrit	90
Anhydrit	18	Kupferschiefer	1
Soolquelle	—	Rotliegendes	1047
			1376 m.

Das Bohrloch wurde im Juni 1880 angefangen und blieb, nachdem es ein Jahr lang betrieben war, liegen. Im landesgeologischen Interesse wurde es zu Ende des Jahres 1882 wieder aufgenommen und bis auf die Gegenwart fortgeführt, so dafs im ganzen $3^1/_2$ Jahre an demselben wirklich gearbeitet wurde. Der Kostenaufwand für dasselbe beträgt etwas über 100 000 Mark. Die Temperatur im Bohrlochtiefsten wurde beim Abschlufs der Wasserzirkulation mit 38,2° R. = 48° C. bestimmt. (Ztschr. d. Ver. deutscher Ingenieure 1885. 364; Österr. Ztschr. **33**. 406.)

Darstellung von Kanarin, von H. O. Miller. In einem irdenen Gefäfse werden 3 kg Rhodankalium in 6 l heifsem Wasser gelöst, 300 g chlorsaures Kalium hinzugefügt und nach Umrühren mit 2,4 kg Salzsäure versetzt. Das Gemisch wird, wenn nötig, schwach erwärmt, bis die nach einigen Minuten entstehende Reaktion (ein leichtes Aufwallen an einzelnen Stellen) sich fast ganz gelegt hat. Dann stellt man das Gefäfs in kaltes Wasser und fügt die übrigen 1,2 kg chlorsaures Kalium und 3,6 kg Salzsäure nach und nach in kleinen Posten hinzu. Die Temperatur des Gemisches mufs während der Arbeit auf etwa 80° gehalten werden. Der gebildete orangefarbene Niederschlag wird dreimal mit heifsem Wasser durch Abgiefsen ausgewaschen, dann auf einem Leinwandseiher gesammelt und bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen, abgepreſst und getrocknet.

Zur Reinigung wird dieses Rohprodukt mit gleichen Teilen Kaliumhydrat und 20 Teilen destilliertem Wasser bis zur erfolgten Lösung erhitzt. Die dunkelrote Lösung wird durch Wolle filtriert und, wenn sie bis auf 40° abgekühlt ist, mit 20 Tln. Äthylalkohol von 90 p. c. versetzt und das Ganze für 24 Stunden auf die Seite gestellt. Der gebildete rötlich orangefarbene, körnig krystallinische Niederschlag der Kaliverbindung des Farbstoffes wird abfiltriert, abgepreſst und getrocknet, das alkoholische Filtrat aber nach Abzug des Alkoholes durch Schmelzen auf Rhodankalium verarbeitet. Um den Farbstoff aus der Kaliumverbindung abzuscheiden, wird diese in 10 Tln. Wasser gelöst und die Lösung mit zur Ausfällung des Farbstoffes hinreichender Menge Salzsäure versetzt, der gebildete braune Niederschlag von Kanarin ausgewaschen, abfiltriert und getrocknet.

Das Kanarin, $C_6N_4O_2H_4S_5$, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Säuren; konzentrierte Schwefelsäure löst es allmählich unter Bildung von schwefliger Säure. Es zersetzt kohlensaure Alkalien und alkalische Erden unter Bildung von Salzen, $C_6N_4O_2M_2H_2S_5$, von denen die der Alkalien in Wasser löslich sind. Dieselben werden aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol gefällt.

Die wässerigen Lösungen der Kanarinalkalisalze färben Baumwolle ohne vorheriges Beizen von maisgelb, gelb bis orange. Die Farbe ist sowohl seifen-, wie lichtecht. Zur Herstellung der Farbstofflösungen werden 1 Tl. Kanarin, 1 Tl. Kaliumhydrat und 400 Tle. Wasser bis zur Lösung gekocht, dann wird 1 Tl. Olivenseife zugesetzt; oder man löst 2 Tle. Kanarinkalium in 400 Tln. Wasser und fügt 1 Tl. Seife hinzu. (Pol. Journ. **257**. 431—32.)

Herstellung künstlicher Holzmassen, von S. G. Cohnfeld. Man befeuchtet die mehr oder minder fein verteilten Abfälle von Holz, Stroh, Heu, Laub, Lohe u. dergl., einzeln oder gemischt miteinander, ebenmäfsig mit einer schwachen Chlorzinklösung von etwa 1,028 spez. Gewicht und läfst das Chlorzink bis zum Trocknen auf das gewählte Rohmaterial einwirken. Danach folgt eine Behandlung mit basischer Chlormagnesiumlösung von 1,725 bis 1,793 spez. Gewicht, worauf die gut gemischte Masse in Formen gepreſst wird. Die Masse bleibt so zehn bis zwölf Stunden unter Druck stehen, wobei sie unter eigener Erwärmung erhärtet. Die Stücke werden dann an einem luftigen warmen Orte mehrere Tage trocknen gelassen und dann bis zu zehn oder zwölf Stunden in eine starke Lösung von Chlorzink, am besten von einem spezifischen Gewichte von etwa 1,205 gebracht, endlich wieder getrocknet. Damit ist dann angeblich ein Material gewonnen, welches sich ebenso wie hartes Holz bearbeiten, d. i. fräsen, schneiden, hobeln, lochen und hochpolieren läfst, und an sich feuerbeständig, undurchlässig gegen Wasser, schwache Säuren oder Laugen sich erweist, keinerlei Einwirkung von den Witterungsverhältnissen zeigt und sich also vorzüglich eignet zu allerhand baulichen und dekorativen Zwecken mit dem grofsen Vorzuge, dafs es sich nicht wie Holz bewegt und die einmal gegebene Form unveränderlich beibehält. (Östr.-Ung. Patent; Pol. Journ. **257**. 298.)

Bleichen und Färben von Bein und Elfenbein, von R. Kayser. Das Bleichen geschieht am besten mit Wasserstoffsuperoxyd. Die durch Behandeln mit Äther oder Benzin entfetteten Gegenstände läfst man zunächst an einem warmen Orte liegen, wobei die geringen Mengen in dieselben eingedrungenen Äthers oder Benzins verdunsten. Das Wasserstoffsuperoxyd, wie es als technisches Präparat in den Handel kommt, wird mit etwa dem gleichen Volum weichen Wassers verdünnt, in welche Verdünnung alsdann die Gegenstände gebracht werden. Man läfst das Wasserstoffsuperoxyd so lange einwirken, bis die Entfärbung den gewünschten Grad erreicht hat. Eine bestimmte Zeitdauer läfst sich hierfür nicht angeben, da die zum Bleichen erforderliche Zeit von dem Grade der Färbung der Gegenstände abhängt. Nach vollendeter

Bleichung nimmt man die Gegenstände aus der Wasserstoffsuperoxydlösung, spült sie mit Wasser ab und läfst trocknen.

Die zu färbenden Gegenstände bringt man nach dem Entfetten zunächst in eine Lösung von 10 g Salzsäure in 1 l Wasser, hebt sie nach etwa zwei Minuten heraus und spült ab. Für Rot löst man 10 g Fuchsin, Rubin oder Cerise in 3 l Wasser und fügt zu der Lösung 100 g Essig. Die erhaltene Farbstofflösung wird auf etwa 50° erwärmt, alsdann werden die Gegenstände in dieselbe gebracht, in welcher sie unter Umrühren $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde verbleiben. Hierauf wird die überschüssige Farblösung abgegossen und zu einer weiteren Färbung beiseite gestellt. Man spült schliefslich reichlich mit warmem Wasser ab und trocknet bei mäfsiger Temperatur. In gleicher Weise werden folgende Lösungen verwendet: für Rot 5 g Eosin, Erythrosin, Eosinscharlach, Phloxin, „Rose Bengale" oder Erythrin in 1 l Wasser und 2 g Weinsäure; für Violett: 5 g Methylviolett oder Dahlia in 1 l Wasser und 3 g Weinsäure; für Blau: 2 g Methylenblau oder Marineblau; für Grün: 3 g Neuvictoriagrün oder Brillantgrün in 2 l Wasser und 100 g Essig; für Gelb: 8 g Naphtolgelb S, Echtgelb oder Metanilgelb in 2 l Wasser und 300 g Essig; für Schwarz löst man 30 g wasserlösliches Nigrosin in 2 l Wasser, welchem man 300 g Essig zugefügt hat. Man erhitzt die Lösung, in welche man die zu färbenden Gegenstände gebracht hat, bis zum Sieden und nimmt die Gegenstände erst nach dem Erkalten der Lösung heraus. (D. P.; Pol. Journ. **257.** 436.)

Bleichen von Leinöl. Das zu bleichende Öl wird in Portionen etwa von 9 kg in circa 18 l fassende Glasballons verteilt. In jeden dieser Ballons giebt man $4^1/_2$—$5^1/_2$ l einer Lösung von 100 kg Eisenvitriols in 190 l Regenwassers. Die Ballons werden darauf dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt und öfters, mindestens einmal täglich, gut umgeschüttelt. Das Bleichen nimmt je nach der Temperatur und der Intensität des Sonnenlichtes verschieden lange Zeit in Anspruch. — Statt des Eisenvitriols kann man sich auch des Bleisulfats bedienen; man mischt von letzterem 2 p. c. vom Gewicht des zu reinigenden Öles erst innig mit ein wenig Öl bis zur Milchkonsistenz und verdünnt dann mit der ganzen Ölmenge. Das Gemenge wird in Glasflaschen wie in dem ad 1 beschriebenen Verfahren dem Lichte ausgesetzt. (Indep. Journ.; Pharm. C.-H. **26.** 344.)

Inhalt: Berthelot, Fixation des freien atmosphärischen Stickstoffes durch Thonboden 904. — Bleichen von Leinöl 912. — Brücke, E., Alkophyr 905. — Canzoneri und Spica, Kondensation von Aceton und Mesityloxyd mit den Amiden der Fettreihe. — Cohnfeld, S. G., Darst. künstl. Holzmasse 911. — Denaro, A., Dichlorvinylmethyläther 898. — Dieulafait, Anw. der Gesetze der Thermochemie auf die geologischen Prozesse 907. Ursprung der Phosphate und Thone 907. — Eiweifsreaktion 910. — Fittbogen, Wertschätzung des Knochenmehls 904. — Flechsig, E., Analyse von Lupinen-, Bohnen- und Maissorten 904. — Herzog, M., Darst. von Aluminium 907. — Hidden, W. C., Hanksit 907. — v. Jaksch, R., Flüchtige Fettsäuren im Harn 905. — Jarius, M., Einw. von Salzlösungen auf den Keimungsprocefs 904. — Kayser, R., Bleichen und Färben von Bein und Elfenbein 911. — Linnemann, E., Absorptionserscheinungen in Zirkonen 907. — Miller, H. O., Darst. von Kanarin 911. — Mohs, H. F., Bohrlöcher 910. — Müller, A., Einw. von Kallum- und Natriumsalzen auf die Salze von Tetramethylammonium 902. — Oliveri, V., Einw. einiger Säurechloride auf Chloralallylat 901. — Pratesi, L., Oxymethylen 898. Einw. von Formaldehyd auf Anilin 898. — Rammelsberg, C., Gruppe des Skapoliths 907. — Richet, Ch., Physiol. Wirkung der Rubidiumsalze 907. — Schaag, A., Wasserbeständige galvanische Metallplattierung 909. — Schimmeln der Flaschenetiquetten 909. — Schischkoff, I., Konstitution der Milch 906. — Schöne, H., Chlorcarbonylsulfamyl 899. — Spring, W., Einw. von Bariumsulfat auf Natriumcarbonat 897. — Stocklasa, S., Verwitterung der Sandsteine 904. — Ulbricht, R., Kürbissorten 904. — Vibert und Ogier, Albumin im Harn der Leichen 904. — Wagner, R., Einfl. des Caseïns auf Herz und Gefäfsapparat 907.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 10 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 49. **Chemisches Central-Blatt.** 9. Dezember 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

William Ramsay und **Sydney Young**, *Eine Methode zur Erzeugung konstanter Temperaturen.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 640—57. September.)

Wilh. Ostwald, *Elektrochemische Studien.* 3. Abhandlung. *Über den Einfluſs der Zusammensetzung und Konstitution der Säuren auf ihre Leitfähigkeit.* (Journ. prakt. Chem. **32**. 300—74. Ende Oktober. Assern bei Riga.)

Adolph Koepsel, *Bestimmung der Konstante für die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Natriumlichtes in Schwefelkohlenstoff.* (Anhang: Über die Genauigkeit des Silbervoltameters.) (Inaug.-Diss. 29. Juli 1885. Berlin, phys. Inst. der Universität.)

De Witt Bristol Brace, *Über die magnetische Drehung der Polarisationsebene und einige besondere Fälle der Refraktion.* (Inaug.-Diss. 12. Aug. 1885. Berlin, phys. Inst. der Universität.)

Carl Reichert, *Anapoklitisches Prisma für Polarimeter.* (D. P. 33039). Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Polarimeter, welches den Beobachter vollkommen unabhängig vom Farbenunterscheidungsvermögen macht, da die Einstellung nicht wie bei allen mit weiſsem Lichte zu gebrauchenden Apparaten auf dem Urteile beruht, ob zwei Felder gleich oder verschieden gefärbt sind, sondern auf dem viel leichteren Urteile darüber, ob zwei aneinander stoſsende dunkle Streifen auf spektral gefärbtem Grunde genau in einer Flucht liegen, oder ob sie seitlich gegen einander verschoben sind. Beim Gebrauche wird der Apparat derart eingestellt, daſs die erwähnten zwei dunklen Streifen genau aneinander stoſsen, nach dem Einlegen der Flüssigkeitssäule verschieben sie sich seitlich gegen einander, worauf man den Analysator so lange dreht, bis die Streifen wieder in eine Flucht gelangen. Aus der Drehung schlieſst man direkt auf den Zuckergehalt oder das Drehungsvermögen der Flüssigkeit überhaupt. (Wien.)

Fig. 1.

R. Anschütz, *Vakuumexsiccator mit Heizvorrichtung.* Als Heizvorrichtung dient ein dünnes Bleirohr, wie solches zu verschiedenen anderen Kühl- und Heizzwecken vor kurzem empfohlen worden ist. Bei dem in nebenstehender Figur abgebildeten, sehr einfachen Exsiccator ist das Bleirohr mit beiden Enden luftdicht durch den die Glocke verschlieſsenden durchbohrten Stopfen geführt. Durch eine dritte Durchbohrung geht die zum Manometer und die zur Pumpe führende Glasröhre. Das Bleirohr ist spiralförmig zusammengerollt und diese Spiralen auf beiden Seiten mit Nickeldrahtnetz überzogen, so daſs eine tragfähige Unterlage entsteht. Es erlangt so die Form eines Steigbügels. Das Gefäſs mit der zu verdunstenden Flüssigkeit wird auf den zur Seite geschobenen Bügel gestellt, dieser dann wieder in die Mitte der Glocke geschoben, und letztere luftdicht auf die als Unterlage dienende Glas-

platte aufgesetzt. Sobald das Manometer zeigt, dafs die Verdünnungsgrenze erreicht ist, läfst man die Heizflüssigkeit in dem Bleirohre zirkulieren. (Lieb. Ann. **228**. 305—306.)

Joh. Walter, *Exsiccator mit Heizvorrichtung.* Durch vorstehende Mitteilung von Anschütz veranlafst, beschreibt der Vf. zwei Apparate, die er bereits seit etwa fünf Jahren in Gebrauch hat. Beide sind aus den Figuren ohne Beschreibung verständlich.

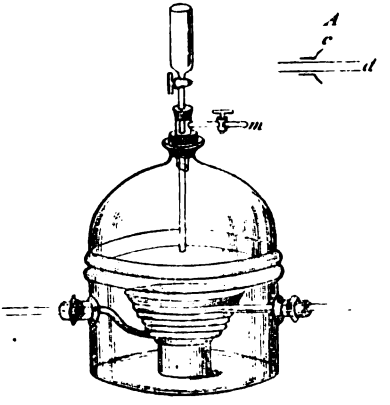


Fig. 2.

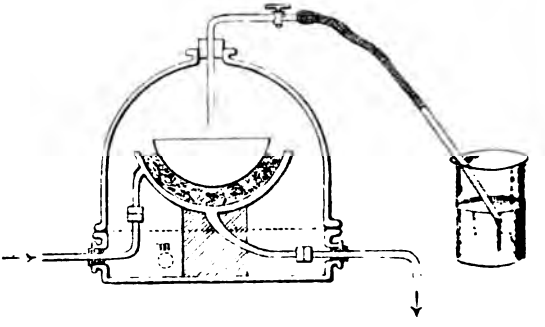


Fig. 3.

Das (Fig. 2) um die Schale gewickelte Blei- oder Zinkrohr (wie solches zu pneumatischen Läutewerken verwendet wird) dient zum Durchleiten von Dampf. Statt dessen kann man auch eine doppelwandige kupferne Schale benutzen (Fig. 3), deren Wände 10 mm auseinander stehen, so dafs der Zwischenraum zwischen beiden mit Dampf gefüllt wird. In beiden Fällen dienen die Schalen als Sandbäder. Die Röhren, welche durch die seitlichen Kautschukstopfen gehen, macht man am besten separiert von der Heizvorrichtung und verbindet sie innerhalb des Apparates durch Kautschuk oder Lötung mit jener. Blei- oder Zinnrohr ist für diese Durchführungsstücke nicht gut, besser Kupfer oder noch besser Glas, doch springt letzteres leicht, wenn man mit Wasserdampf arbeitet. Nimmt man Metallrohrstücke, so lötet man zweckmäfsig aufsen auf diese ein halbkugelförmig ausgeschlagenes Kupferblättchen, *c* in Fig. 2, welches dann mit seinen scharfen Rändern gegen den Kautschukstopfen gezogen wird und eine weitere Dichtungsfläche bildet. Da Kautschukstopfen um die geheizten Röhren herum immer mehr oder weniger — je nach der Qualität des Kautschuks und der angewendeten Wärme — weich und undicht werden, so dürfte es sich, für den Fall eine Apparatenwerkstätte die Ausführung derartiger Exsiccatoren an die Hand nehmen wollte, empfehlen, zur Dichtung Stopfbüchsenpackung, wie solche an Luftpumpenglocken angebracht werden, zu verwenden und Asbest als Verpäckungsmaterial.

Fig. 4.

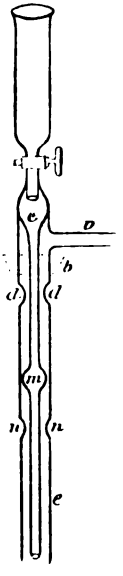


Fig. 5.

Das Trichterrohr in Fig 2 dient zum Nachgiefsen von Flüssigkeit für die verdampfte Lösung, in Fig. 3 wird dieselbe unter Vermittlung eines Regulierhahnes direkt aus dem Becherglase eingezogen. Die Verbindungen mit der Luftpumpe werden bei *m* bewirkt. (Journ. prakt. Chem. **32**. 425—28. Ende Oktober. Basel.)

Joh. Walter, *Tropftrichter.* Um die mittels eines Tropftrichters einzulassende Flüssigkeit bis auf den Boden des Gefäfses gelangen zu lassen und doch die Schnelligkeit des Nachfliefsens beobachten zu können, richtet der Vf. einen kleinen Glashahntrichter in der Weise ein, wie in Fig. 4 dargestellt ist, d. h. unterhalb des Glashahnes ist um die Ansatzröhre *b* eine kleine Kugel *a* geblasen, welche bewirkt, dafs die Tropfen einzeln ausfliefsen, ehe sie mit der Glasröhre in Berührung kommen.

Fig. 5 zeigt eine Form dieses Trichters, wie er sich bei Gasentwicklungen zum Einlaufen der Säure empfiehlt. Die von dem Trichter abwärts gehende Röhre ist noch bei *m* zu einer kleinen Kugel aufgeblasen, welche etwas kleiner ist als die lichte Weite der übergeschmolzenen Röhre. Die Säure etc. fließt durch den Tropftrichter bis auf den Boden der Röhre, steigt dann wieder und fließt durch *n* entweder direkt in die Flüssigkeit, welche zur Reaktion kommt, oder nach außen an *e* herunter und tropft unter dieser Röhre ab. Das entwickelte Gas gelangt durch die Löcher *d* in den oberen Teil der äußeren Röhre und entweicht durch das zur Verbindung dienende Rohrstück *r*.

Das Ganze wird durch die punktiert gezeichneten Stopfen *b* in dem Kolbenhalse befestigt. Gegenüber der gewöhnlichen S förmigen Einlaufröhre besitzt diese den Vorteil eines ganz gleichmäßigen Eintropfens, wodurch leicht ein konstanter Gasstrom ohne besondere Beaufsichtigung der Apparate erzielt wird; auch läuft aus dieser Gasentwicklungsröhre nicht die den Verschluß bildende Flüssigkeitssäule ganz ab, wie bei den Tropftrichtern. Das untere Ende von *c* kann, ohne ein Verstopfen befürchten zu müssen, bis auf den Boden der Gasentbindungsgefäße reichen, wenn sich nur die Löcher *n* über der sich gewöhnlich am Boden sammelnden Schlammschicht befinden. (Journ. prakt. Chem. **32**. 428—29. Ende Oktober. Basel.)

2. Allgemeine Chemie.

R. Kayser, *Das „Laboratoire Municipal" der Stadt Paris und die Lebensmittelkontrolle in Deutschland* (vgl. **85**. 659). (Chem. Ind. **8**. 319—21.)

F. Stohmann, *Kalorimetrische Untersuchungen. 4. Abhandlung. Über den Wärmewert der Säuren der Fettsäurereihe von F. Stohmann und P. Rodatz.* Zu diesen Untersuchungen haben die Vff. die Silbersalze der Fettsäuren benutzt. Da das Silber beim Verbrennen mit chlorsaurem Kali bis auf Spuren in Chlorsilber übergeht, so mußte hierfür eine Korrektion angebracht werden, ebenso für die Schmelzwärme der Säuren. Beide Korrektionszahlen sind vom Vf. bestimmt und die Zulässigkeit derselben erörtert worden, worauf zu verweisen ist. Zur Verbrennung dient das früher beschriebene, ganz aus Platin gefertigte Kalorimeter.

Auf diese Weise ergeben sich folgende Wärmewerte der Silbersalze (für Grammmoleküle berechnet):

		Molekulargew.	Wärmewert
Essigsaures Silber	$C_2H_3AgO_2$	167	191 549 cal
Propionsaures Silber	$C_3H_5AgO_2$	181	345 529 „
Buttersaures Silber	$C_4H_7AgO_2$	185	499 590 „
Valeriansaures Silber	$C_5H_9AgO_2$	209	652 916 „
Capronsaures Silber	$C_6H_{11}AgO_2$	223	806 814 „
Caprylsaures Silber	$C_8H_{15}AgO_2$	251	1 114 189 „
Caprinsaures Silber	$C_{10}H_{19}AgO_2$	279	1 422 342 „
Laurinsaures Silber	$C_{12}H_{23}AgO_2$	307	1 728 717 „
Myristinsaures Silber	$C_{14}H_{27}AgO_2$	335	2 034 790 „
Benzoesaures Silber	$C_7H_5AgO_2$	229	746 770 „
Salicylsaures Silber	$C_7H_5AgO_3$	245	694 330 „

Das benzoesaure und das salicylsaure Silber interessieren uns hier nicht weiter, da die Bestimmungen des Wärmewertes dieser Salze nur zu dem Zwecke ausgeführt sind, um Material für die Ermittlung der Zahl, welche die Beziehungen der für die Silbersalze gefundenen Werte zu den gesuchten Werten für die freien Säuren ausdrückt, zu gewinnen. Führt man die Rechnungen in der oben beschriebenen Weise aus, so ergeben sich für die flüssigen Fettsäuren folgende Wärmewerte pro Grammmolekül:

		Molekulargewicht	Wärmewert cal	Differenz cal
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	213 293	
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74	367 945	154 652
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88	522 678	154 733
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	102	676 676	153 998
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	116	831 246	154 570
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	144	1 139 965	154 359 × 2
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	172	1 449 462	154 748 × 2
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	200	1 757 181	153 859 × 2
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	228	2 064 598	153 708 × 2
			Mittel der Differenzen	154 275

Zur Kontrolle der ganzen Zahlenreihe sind die hier ermittelten Werte, soweit es thunlich ist, mit den durch Verbrennung der freien Säuren gefundenen Werten zu vergleichen.

	Wärmewert aus dem Silbersalz	Freie Säure
Capronsäure, flüssig	831 246	830 212 = 100 : 99,9
Caprinsäure „	1 449 462	1 455 636 = 100 : 100,4
Laurinsäure „	1 757 181	1 756 338 = 100 : 99,9
Myristinsäure „	2 064 598	2 064 649 = 100 : 100,0

Benutzt man die als Mittel aller Differenzen gefundene Zahl 154,275, um von der festen Laurinsäure aufwärts steigend die Werte für die übrigen festen Säuren zu berechnen, so kommt man zu folgenden Werten:

Laurinsäure, fest	$C_{12}H_{24}O_2$		1 747 600
Myristinsäure „	$C_{14}H_{28}O_2$	2 056 150	2 053 824 = 100 : 99,9
Palmitinsäure „	$C_{16}H_{32}O_2$	2 364 700	2 361 856 = 100 : 99,9
Stearinsäure „	$C_{18}H_{36}O_2$	2 673 250	2 677 834 = 100 : 100,2

Die grofse Übereinstimmnng dieser Zahlen liefert den Beweis für die Zulässigkeit der von dem Vf. angewandten Methode der Ableitung der Werte. Bei all den Säuren, für welche direkte Bestimmungen des Wärmewertes vorliegen, nähern sich die aus den Silbersalzen abgeleiteten Zahlen noch mehr den gefundenen Verbrennungswärmen der freien Säuren, als dies bei den früheren Rechnungen der Vff. der Fall war. Andererseits wird durch die vollkommene Gleichmäfsigkeit, welche sich in den Differenzen der einzelnen Glieder der ganzen Reihe der flüssigen Säuren zeigt, der Nachweis geliefert, dafs die Verbrennungswärmen von der Essigsäure bis zur Valeriansäure ebenso wenig mit Fehlern behaftet sind, wie die der kohlenstoffreicheren Säuren, deren Werte direkt kontrolliert werden konnten. Es wird demnach auch der Wärmewert der Ameisensäure, für welche keine Bestimmung ausgeführt werden konnte, weil das ameisensaure Silber sich beim Erwärmen mit lebhafter Explosion zersetzt, sich von dem der Essigsäure um den Betrag von 154 275 cal unterscheiden, und es kann derselbe zu 59 018 cal angenommen werden.

Nach BERTHELOT (Ann. Chim. Phys. [5.] **5.** 317) ist die Bildungswärme der Ameisensäure:

$$C\ (\text{Diamant}) + H_2 + O_2 = CH_2O_2\ (\text{flüssig}) + 93\,000\ \text{cal.}$$

Hieraus leitet sich die Verbrennungswärme 70 000 cal ab.

Für die Essigsäure giebt BERTHELOT (Das. [5.] **23.** 200) den Wert 199 400 cal als Verbrennungswärme. Hiernach würde die Differenz zwischen den beiden homologen Säuren nur 129 400 cal betragen. Da aber eine so geringe Differenz zwischen zwei homologen Verbindungen noch niemals beobachtet worden ist, so mufs die Richtigkeit dieser Zahlen bezweifelt werden.

Die glänzendste Bestätigung für die Richtigkeit der von den Vffn. abgeleiteten Zahl für den Wärmewert der Ameisensäure und damit für den der ganzen Reihe der homologen Säuren ergiebt sich aus der Bestimmung von THOMSEN (Ber. Chem. Ges. **5.** 957), welcher die Verbrennungswärme dieser Säure auf nassem Wege, durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium, bestimmte und für dieselbe 60 193 cal fand. Beide auf gänzlich verschiedenem Wege gewonnenen Zahlen decken einander vollständig, und hiermit ist der sichere Beweis erbracht, dafs die ganze Reihe der homologen Säuren, von der Ameisensäure bis zur Stearinsäure hin, und höchst wahrscheinlich über dieselbe hinaus, eine gleichmäfsig verlaufende Kette bildet, deren einzelne Glieder, bei gleichem Aggregatzustande, sich in ihrem Wärmewert um die unveränderliche Gröfse von 154 275 cal voneinander unterscheiden. (Journ. prakt. Chem. **32.** 407—20. Ende Oktober.)

F. Stohmann, *Kalorimetrische Untersuchungen. 5. Abhandlung. Über die thermochemischen Beziehungen der Säuren und Alkohole der Fettsäurereihe.* Da beim Übergange der normalen Alkohole in die Säuren der Fettsäurereihe ein einfacher Austausch von zwei Wasserstoffatomen der CH_2OH-Gruppe gegen ein Sauerstoffatom, unter Bildung der Carboxylgruppe stattfindet, so mufs dieser, bei allen Gliedern der homologen Reihe sich wiederholende Prozefs mit einer bestimmten Wärmetönung verbunden sein, deren Gröfse sich aus der Differenz der Verbrennungswärmen der Alkohole und der Säuren ergiebt. Nachdem durch die vorstehende Untersuchung die Wärmewerte der ganzen Reihe der fetten Säuren festgestellt waren, lag es nahe, die zwischen den Säuren und Alkoholen obwaltenden Beziehungen näher zu untersuchen, um so mehr, da in neuerer Zeit die Verbrennungswärme einer Reihe von Alkoholen ermittelt worden ist. Unter Benutzung der Resultate von FAVRE und SILBERMANN, BERTHELOT und OGIER, und eigner Bestimmungen gelangt Vff. zur Aufstellung folgender Verbrennungswärmen für die Alkohole:

		cal	Differenz
Methylalkohol	CH_4O	169 830	
Äthylalkohol	C_2H_6O	324 500	154 670
Propylalkohol	C_3H_8O	480 313	155 813
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	636 706	156 393
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	793 623	156 917
Caprylalkohol	$C_8H_{18}O$	1 262 100	156 159 × 3
Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	2 511 282	156 148 × 8
		Mittel der Differenzen	156 097

Die Differenzen für je ein CH_2 sind daher in der homologen Reihe der Alkohole annähernd ebenso gleichmäßig, wenn man von der der ersten beiden Glieder absieht, wie in der Fettsäurereihe. Aber während das Mittel der Differenzen hier 156 097 cal beträgt, ist es dort nur 154 275. Die CH_2-Gruppe hat in der Alkoholreihe einen um 1822 cal höheren Wert als in der Säurereihe.

Vergleicht man nunmehr den Wärmewert der Alkohole mit den zugehörigen Säuren:

Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	2 511 282	cal
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	2 374 144	„
	Differenz	137 138	cal
Caprylalkohol . . .	$C_8H_{18}O$	1 262 100	cal
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	1 139 965	„
	Differenz	122 135	cal
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	793 623	cal
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	676 676	„
	Differenz	116 947	cal
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	636 706	cal
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	522 678	„
	Differenz	114 028	cal
Propylalkohol	C_3H_8O	480 313	cal
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	367 945	„
	Differenz	112 368	cal
Äthylalkohol	C_2H_6O	324 500	cal
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	213 293	„
	Differenz	111 207	cal
Methylalkohol . . .	CH_4O	169 830	cal
Ameisensäure	CH_2O_2	59 018	„
	Differenz	110 812	cal

Auf den ersten Blick sind diese Differenzen unter einander so weit voneinander abweichend, daß man versucht sein könnte, den Zahlen jede Zusammengehörigkeit abzusprechen. Bei genauerer Betrachtung erweisen sie sich aber als eine regelmäßig von den kohlenstoffärmeren zu den kohlenstoffreicheren Verbindungen fortschreitende Zahlenreihe, deren Differenzen Multipla der Differenz des Wertes sind, welchen die CH_2-Gruppe in der Alkohol- und Säurereihe hat. Denn:

137 138	− 16 ×	1822	= 107 986
122 135	− 8 ×	1822	= 107 559
116 947	− 5 ×	1822	= 107 837
114 028	− 4 ×	1822	= 106 740
112 368	− 3 ×	1822	= 106 902
111 207	− 2 ×	1822	= 107 563
110 812	− 1 ×	1822	= 108 990
		Mittel	107 654

Bei dieser Übereinstimmung der Zahlen ist es gestattet, den sich ergebenden Mittelwert zu benutzen, um für die Wärmetönung, welche beim Übergange der Alkohole in Säuren stattfindet, einen Ausdruck zu finden.

Dieser wird ganz allgemein:

$$C_nH_{2n+2}O + O_2 = C_nH_{2n}O_2 + H_2O \ldots + 107\,654 + (n \times 1822).$$

Selbstverständlich läfst sich dieser Wert benutzen, um aus dem bekannten Wärmewert der Säuren den der Alkohole abzuleiten.
So z. B.:

Ameisensäure zum Methylalkohol
59 018 + 107 654 + 1.1822 = 168 494; gef. 169 830
100 : 100,8

Essigsäure zum Äthylalkohol
213 293 + 107 654 + 2.1822 = 324 591; gef. 324 500
100 : 100,0

Propionsäure zum Propylalkohol
367 945 + 107 645 + 3.1822 = 481 056; gef. 480 313
100 : 99,8

Buttersäure zum Butylalkohol
522 678 + 107 645 + 4.1822 = 637 611; gef. 636 706
100 : 99,9

Valeriansäure zum Amylalkohol
676 676 + 107 645 + 5.1822 = 793 431; gef. 793,623
100 : 100,0

Caprylsäure zum Caprylalkohol
1 139 965 + 107 645 + 8.1822 = 1 262 186; gef. 1 262 100
100 : 100,0

Palmitinsäure zum Cetylalkohol (beide flüssig)
2 374 144 + 107 645 + 16.1822 = 2 510 941; gef. 2 511 282
100 : 100,0

Palmitinsäure zum Cetylalkohol (beide fest)
2 361 856 + 107 645 + 16.1822 = 2 498 653; gef. 2 504 216
100 : 100,2

Die verhältnismäfsig weite Abweichung beim Methylalkohol kann nicht befremden, da, wie oben erwähnt, die gefundene Verbrennungswärme auf unsicheren Daten beruht. Leitet man aus der berechneten Zahl den Wärmewert pro Gramm ab, so ergiebt sich dieser zu 5265 cal, während die Zahlen der Versuche von FAVRE und SILBERMANN innerhalb der Grenzwerte 5230 und 5380 cal liegen.

Bei der Übereinstimmung aller sonstigen Zahlen läfst sich hiernach der Wärmewert sämtlicher homologen Alkohole der Fettsäurereihe durch einfache Rechnung aus den Wärmewerten der Säuren ableiten, und man erhält dann zwischen den einzelnen Gliedern der Alkoholreihe ebenso regelmäfsige Differenzen, wie wir sie in der Reihe der Säuren nachgewiesen haben:

Methylalkohol	CH_4O	168 494	
			156 097
Äthylalkohol	C_2H_6O	324 591	
			156 465
Propylalkohol	C_3H_8O	481 056	
			156 555
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	637 611	
			156 820
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	793 431	
			156 252 × 3
Caprylalkohol	$C_8H_{18}O$	1 262 186	
			156 094 × 8
Cetylalkohol (flüssig)	$C_{16}H_{34}O$	2 510 941	
		Mittel der Differenzen	156 163

Vf. behält sich vor, die gleiche Untersuchung auf die Säuren, Aldehyde und Alkohole der aromatischen Reihe auszudehnen. (Journ. prakt. Chem. **32**. 420—24. Ende Oktober. [August] Leipzig.)

3. Anorganische Chemie.

Hans Schulze, *Über das Verhalten von seleniger zu schwefliger Säure.* (Journ. prakt. Chem. **32**. 390—407. Ende Oktober. [Juli.] Santiago de Chile.)

E. Mulder, *Schmelz- und Siedepunkt des Cyanbromids.* Als Schmelzpunkt des Cyanbromids giebt LÖWIG 4°, SÉRULLAS 16° an, und nach BINEAU bleibt diese Verbindung noch bei 40° fest. WURTZ nimmt (in seinem Dictionnaire de Chimie) auf Grund dieser verschiedenen Angaben an, dafs es mehrere isomere Cyanbromide gebe. Vf. kann sich dieser Auffassung nicht anschliefsen, nach ihm liegt der Schmelzpunkt bei ungefähr 52°. Der Siedepunkt des Cyanbromids liegt bei 750 mm Druck bei 61,3° (korr.). Die Differenz zwischen Schmelz- und dem Siedepunkt beträgt also nur 9,3°. Auch beim Cyanchlorid findet man zwischen diesen beiden Punkten nur einen sehr kleinen Unter-

schied (ebenso beim Cyangas und Stickstoffdioxyd). Beispiele dieser Art sind sehr selten. (Recueil des trav. Chim. des Pays-Bas. **4**. 151—52.)

L. Ricciardi, *Über die Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff im Dunkeln.* Trotz der Versuche von GROVE, JACOBI und HOFMANN über das Knallgas, haben doch einige Chemiker, namentlich SILVESTRI, angenommen, dafs das Knallgasgemenge, welches man durch die Elektrolyse erhält, nach längerer Zeit Wasser bildet. Der Vf. hat die Versuche von SILVESTRI wiederholt und ist zu durchaus entgegengesetzten Resultaten gelangt. Mehrere Ballons wurden mit Knallgas gefüllt, mit einem Stöpsel verschlossen und umgekehrt in Wasser gestellt; hier blieben sie ein Jahr lang im Sonnenlicht, im zerstreuten Tageslicht und auch im Dunkeln stehen. In keinem der drei Fälle wurde eine Verbindung der beiden Gase beobachtet. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 20.)

G. Scurati-Manzoni, *Über die Darstellung des Natriumhydrosulfits.* Der Vf. empfiehlt bei dem Verfahren von SCHÜTZENBERGER anstatt des metallischen Zinks das GLADSTONE-TRIBE'sche Kupferzinkpaar anzuwenden. Man kann hierdurch selbst sehr verdünnte Lösungen von Natriumsulfit reduzieren. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 361.)

R. Engel, *Über ein neues neutrales Magnesiumcarbonat.* In der Natur findet sich ein neutrales Magnesiumcarbonat $MgCO_3$, welches nur Spuren Wasser enthält; auf künstlichem Wege hat SENARMONT ein neutrales, krystallisiertes, wasserfreies Magnesiumcarbonat dargestellt, indem er eine Lösung von Magnesiumdicarbonat in mit Gipspfropfen geschlossenen Gefäfsen auf 150—160° erhitzte, so dafs nur ein sehr langsames Entweichen der Kohlensäure möglich war. Das natürliche und das von SENARMONT dargestellte künstliche Carbonat stimmen in ihren Eigenschaften überein; beide nehmen, wenn sie in Form eines feinen Pulvers unter Wasser aufbewahrt werden, kein Wasser auf. Sie werden durch Säuren in der Kälte kaum angegriffen. Beide geben beim Erhitzen mit Wasser nur Spuren Kohlensäure ab. Die bekannten wasserhaltigen Carbonate, $MgCO_3 + 2H_2O$, $MgCO_3 + 3H_2O$, $MgCO_3 + 5H_2O$, haben dagegen bei gleicher Behandlung Kohlensäure verloren und verwandeln sich in Magnesiumhydrocarbonat. Erhitzt man sie trocken, so entweicht ein Teil des Wassers bei 100—110° und bei stärkerem Erhitzen Kohlensäure zugleich mit Wasser. Es ist demnach nicht möglich, aus diesen wasserhaltigen Salzen das neutrale wasserfreie Carbonat darzustellen.

Der Vf. hat gleichwohl ein solches erhalten, doch erwies sich dasselbe als verschieden von dem natürlichen und dem von SENARMONT dargestellten.

In Berührung mit Wasser geht es unter Entwicklung von Wärme in Hydrat über und verwandelt sich nach einigen Stunden in Magnesiumcarbonat mit 5 Mol. Krystallwasser, wenn die Temperatur unter 16° geblieben war; mit 3 Mol. dagegen, wenn die Temperatur über 16° betrug. Es fixiert selbst den Wasserdampf der Luft. Rührt man das Salz mit Wasser zu einem Brei an, so erstarrt derselbe bald, so dafs man das Gefäfs, in welchem er sich befindet, umkehren kann, ohne dafs er ausläuft.

Da hiernach dieses Carbonat in Berührung mit Wasser nicht bestehen kann, ohne Wasser zu binden, so läfst sich begreifen, dafs es beim Erwärmen mit Wasser Kohlensäure abgiebt, wie die wasserhaltigen Carbonate.

Man erhält dieses Magnesiumcarbonat, indem man das Magnesiumkaliumsesquicarbonat, $MgCO_3$, $KHCO_3 + 4H_2O$, stark erhitzt; dasselbe schmilzt, und die geschmolzene Masse ist dann eine Verbindung von neutralem Magnesium- und Kaliumcarbonat. Erhitzt man es dagegen vorsichtig auf 70—150° oder selbst 200°, indem man die Temperatur allmählich steigert, so schmilzt die Masse nicht, das Doppelsalz verliert sein Krystallwasser und die Hälfte der Kohlensäure des Kaliumdicarbonats. Prüft man die auf solche Weise entstandenen Krystalle mikroskopisch, so läfst sich leicht konstatieren, dafs sie ihre ursprüngliche Form erhalten haben. Sie sind durchscheinend wie zuvor. Das Kaliumcarbonat hat sich mit dem Magnesiumcarbonat nicht verbunden, denn es läfst sich durch Wasser auswaschen, so dafs Magnesiumcarbonat zurückbleibt, welches die gleiche Krystallform besitzt, wie das Doppelsalz; dies ist das oben erwähnte neutrale Carbonat. Es enthält nur noch 1—2 p. c. Wasser und oft nur Spuren von Kaliumcarbonat. Es ist viel löslicher in Wasser, als die wasserhaltigen Carbonate. Seine Lösung scheidet nach einiger Zeit Krystalle von wasserhaltigem Carbonat ab. Die Alkalität der Flüssigkeit nimmt dabei ab und wird schliefslich der des wasserhaltigen Carbonats gleich. Wenn man das Doppelsalz unter den gleichen Temperaturen, aber in einer feuchten Atmosphäre oder in grofsen Massen erhitzt, kurz, wenn man das wasserfreie Magnesiumcarbonat und Kaliumcarbonat, welche durch die Zersetzung des Doppelsalzes entstehen, in Berührung mit Wasserdampf erhält, so fixieren beide Wasser und verbinden sich miteinander, ohne dafs Schmelzung eintritt. In diesem Falle zeigen die Krystalle unter dem Mikroskop immer noch ihre ursprüngliche Form, aber sie sind nicht mehr durchscheinend, sondern schwarz. Durch Wasser werden sie zersetzt, aber die Zersetzung ist begrenzt, und man kann aus der Ver-

bindung nicht mehr das wasserfreie Carbonat isolieren. In dem Maſse, wie das Doppelsalz durch Zusatz von Wasser sich zersetzt, entsteht das wasserhaltige Carbonat. Dasselbe geschieht, wenn man das Magnesiumkaliumsesquicarbonat durch Wasser zersetzt.

Die Existenz eines bisher nicht bekannten Magnesiumcarbonats, welches löslicher ist, als die wasserhaltigen Carbonate, erklärt viele Erscheinungen bei dem Verhalten der Magnesiumsalze. (C. r. **101.** 814—16. [26.*] Okt.)

Fr. Knapp, *Ultramarinblau auf nassem Wege.* Das durch Rösten der Ultramarinmutter entstehende Blau kann auch auf nassem Wege erhalten werden. Zu dem Zwecke muſs das Thonerdesilikat mit kohlensaurem Natrium und Schwefel (resp. mit vorher geschmolzener Natriumschwefelleber) auf einen bestimmten Grad erhitzt, und das Glühprodukt dann einige Zeit mit einer Lösung von Natriumschwefelleber digeriert werden. Kaolin, aufgeschlossen oder nicht, sowie ähnliche Thonerdesilikate direkt mit einer Lösung von Natriumschwefelleber übergossen, verhalten sich indifferent und geben selbst nach Monaten kein Blau.

Nachdem diese Punkte festgestellt sind, ist demnächst die Frage zu erörtern, ob und inwieweit die einzelnen näheren Bestandteile des Kaolins etwa zur Bildung von Ultramarinblau befähigt sind. (Journ. prakt. Chem. **32.** 375—390. Ende Oktober, [August]. Braunschweig.)

4. Organische Chemie.

Louis Henry, *Über die Flüchtigkeit der gemischten organischen Verbindungen.* Es erschien in mehrfacher Hinsicht interessant, die Flüchtigkeit der gemischten Kohlenstoffverbindungen im Vergleich mit den entsprechenden einfachen zu untersuchen. Der Vf. ging von den einfachsten Verbindungen dieser Art aus, nämlich von den Methylenderivaten H_2CXX' und den Kohlensäurederivaten $OCXX'$. Aus der Vergleichung derselben ergiebt sich, daſs die Flüchtigkeit der gemischten Derivate im Verhältnis zu der der entsprechenden einfachen im wesentlichen von den Relationen der funktionellen Natur der Radikale X und X′ abhängt.

1. Die gemischten Derivate $>CXX'$, welche äquivalente Radikale oder Gruppen X und X′ von analoger Funktion enthalten, besitzen einen Siedepunkt, welcher in der Mitte zwischen den Siedepunkten der einfachen Verbindungen $>CXX$ und $>CX'X'$ liegt.

Methylenderivate:

	Siedepunkt.	Mittel.		Siedepunkt.
H_2CCl_2	41°	69°	$H_2C\langle^{Cl}_{Br}$	68—69°
H_2CBr_2	98°			
H_2CCl_2	41°	110°	$H_2C\langle^{Cl}_{J}$	—109—110°
H_2CJ_2	180°			
H_2CBr_2	98°	139°	$H_2C\langle^{Br}_{J}$	138—139°
$H_2C—J_2$	180°			
$ClHC—Cl_2$	61,2°	92°	$ClH\langle^{Cl}_{Br}$	—91—92°
$ClHC—Br_2$	123—125°			

Kohlensäurederivate.

$OC—(OCH_3)_2$	91°	108,5°	$OC\langle^{OCH_3}_{OC_2H_5}$ 109°
$OC—(OC_2H_5)_2$	126°		
$SC(OC_2H_5)_2$	161°	200,5°	$SC\langle^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}$ 200°
$SC(SC_2H_5)_2$	240°		

2. Die gemischten Derivate $>CXX'$, welche äquivalente Radikale oder Gruppen X und X′ von verschiedener Funktion enthalten, haben einen Siedepunkt, welcher beträchtlich höher ist, als das Mittel zwischen den Siedepunkten der entsprechenden einfachen Verbindungen $>CXX$ und $CX'X'$.

Methylenderivate.

	Siedepunkt.	Mittel.		Siedepunkt.
H_2CCl_2	40—41°	41°	$H_2C\langle^{OCH_3}_{Cl}$	59°
$H_2C(OCH_3)$	42°			
H_2CCl_2	40—41°	105°	$H_2C\langle^{Cl}_{C_2H_3O_2}$	115°
$H_2C(C_2H_3O_2)$	170°			
$H_2C(OCH_3)_2$	42°	106°	$H_2C\langle^{OCH_3}_{C_2H_3O_2}$	117—118°
$H_2C(C_2H_3O_2)$	170°			

Kohlensäurederivate.

$OCCl_2$	+8°	49,5°	$OC(Cl)OCH_3$	71°
$OC(OCH_3)_2$	91°			
$OCCl_2$	+8°	67°	$OC(Cl)OC_2H_5$	94°
$OC(OC_2H_5)$	126°			
$OCCl_2$	+8°	141,5°	$OC(Cl)N(CH_3)_2$	165°
$OC[N(CH_3)_2]_2$	175°			

Die Aldehydderivate $(C_nH_{2n+1})CHX_2$ und die Acetonderivate $(C_nH_{2n+1})_2CX_2$ sind die Mono-, resp. Dialkylmethylderivate H_2CX_2; deshalb beobachtet man bei den gemischten Aldehyd- und Acetonderivaten dieselben Beziehungen der Flüchtigkeit, wie bei den oben genannten Methylenderivaten.

Aldehydderivate $H_3C—CHXX'$ *mit Radikalen von äquivalenter Funktion.*

	Siedepunkt.	Mittel.		Siedepunkt.
$H_3C—CHCl_2$	60°	85°	$H_3C—CH(Cl)Br$	84—85°
$H_3C—CHBr_2$	110°			
$H_3C—CHCl_2$	60°	118,5°	$H_3C—CH(Cl)J$	117—119°
$H_3C—CHJ_2$	177°			
$H_3C—CHBr_2$	110°	143,5°	$H\,C—CH(Br)J$	143°
$H_3C—CHJ_2$	177°			
$H_3C—CH(OCH_3)$	64°	84°	$H_3C—CH(OCH_3)OC_2H_5$	85°
$H_3C—CH(OC_2H_5)$	104°			

Die Haloidderivate dieser Verbindungen verhalten sich wie letztere, mag die Substitution im Kern $—CH_3$ oder im Kern $—CH$, oder in allen beiden zugleich stattgefunden haben.

	Siedepunkt.	Mittel.		Siedepunkt.
CH_3-CCl_2Cl	74,5°	99°	$CH_3—CCl(Cl)Br$	98—99°
CH_3-CCl_2Br	123—124°			
$CH_2Br—CHCl_2$	137—138°	162°	$CH_2Br—CH(Cl)Br$	162—163°
$CH_2Br—CHBr_2$	186—187°			
$CH_2Br—CCl_2Cl$	151—153°	177°	$CH_2Br—CCl(Cl)Br$	176—178°
$CH_2Br—CCl_2Br$	200—201°			

Aldehydderivate mit Radikalen verschiedener Funktion.

$H_3C—CHCl_2$	60°	63°	$H_3C—CH(Cl)OCH_3$	72°
$H_3C—CH(OCH_3)_2$	64°			
$H_3C—CHCl_2$	60°	114°	$H_3C—CH(Cl)C_2H_3O_2$	125°
$H_3C—CH(C_2H_3O_2)$	169°			

Acetonderivate $(CH_3)_2—CXX'$.

$(CH_3)_2—CBr_2$	115°	92,5°	$(CH_3)_2—C(Cl)Br$	93—95°
$(CH_3)_2—CCl_2$	70°			

Relationen ähnlicher Art bestehen zwischen den gemischten Derivaten mit mehreren Atomen Kohlenstoff XC . . . . . CX', wo die verschiedenen Radikale X und X' an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. (C. r. **101**. 816—18. [26.*] Oktober.)

H. E. Roscoe, *Über die freiwillige Polymerisation der flüchtigen Kohlenwasserstoffe bei gewöhnlicher Temperatur.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 669—72. September.)

A. Menozzi, *Über eine neue Säure der Milchsäurereihe, normale β-Oxyvaleriansäure*, $CH_3.CH_2.CH_2.CH.OH.CO_2H$. Man erhitzt allmählich bis 100° reinen Butylaldehyd mit der äquivalenten Menge reiner Cyanwasserstoffsäure von 40 p. c. in einem geschlossenen Gefäße. Nach fünf bis sechs Stunden ist die Reaktion vollendet; man erhält eine stark lichtbrechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche aus dem Nitril der α-Oxyvaleriansäure besteht. Die Säure wird erhalten, indem man das Derivat mit Salzsäure behandelt, wobei eine heftige Reaktion eintritt; man erschöpft mit Äther, verdampft und nimmt den Rückstand mit Kali auf; hierauf erhitzt man zum Sieden, fällt mit Zinksulfat und zersetzt das Zinksalz durch Schwefelsäure. Die so erhaltene Oxyvaleriansäure bildet durchscheinende, bei 31° schmelzbare, sehr hygroskopische Krystallblättchen, welche löslich in Alkohol und Äther sind. Das Zinksalz, $(C_5H_9O_3)_2Zn + 2H_2O$, krystallisiert in langen

glänzenden, wenig löslichen Nadeln; 100 Tle. Wasser lösen 0,786 Tle. Salz bei 15° und 1,011 Tle. bei 100°. Das Calciumsalz ist wasserfrei, 100 Tle. Wasser lösen 3,6 Tl. Salz. Das Cadmiumsalz ist gleichfalls wasserfrei. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,832 Tle. Salz; bei 100° 0,983 Tle.; es ist löslicher in Alkohol. Das Silbersalz ist in der Wärme löslich, wenig in der Kälte. Es krystallisiert in glänzenden Prismen, welche sich im Lichte schwärzen. Der Äthyläther, erhalten aus dem Silbersalz und Äthyljodid, ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche leichter als Wasser ist, $D = 0{,}9883$ bei 15°; Siedepunkt 190°. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 16.)

G. J. W. Bremer, *Über die Spaltung der von der Fumarsäure derivierenden Äpfelsäure.* Nach der Hypothese von VAN T'HOFF und LE BEL sind nicht mehr als zwei Isomere der Äpfelsäure möglich, weil diese Säure nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. Vf. hat die von LOYDL (**78**. 484) aus der Fumarsäure hergestellte Äpfelsäure auf ihre Zerlegungsfähigkeit in eine links- und rechtsdrehende Äpfelsäure untersucht. Eine solche Spaltung findet statt, sobald man das Cinchoninsalz fraktioniert krystallisieren läfst. Die spezifische Drehung des sauren, links äpfelsauren Ammoniums beträgt bei 17,5° —6,245. Mithin ist diese von der Fumarsäure herstammende Äpfelsäure identisch mit der Paraäpfelsäure aus Traubensäure. Wahrscheinlich sind alle inaktiven Äpfelsäuren, übereinstimmend mit der Hypothese von VAN T'HOFF und LE BEL, identisch. (Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas. **4**. 180—82.)

Canzoneri und **Oliveri,** *Über die Mono- und Dibrombrenzschleimsäure und über die Produkte der trocknen Destillation ihrer Ammoniumsalze.* Vor einiger Zeit haben R. SCHIFF und TASSINARI zwei Monobrombrenzschleimsäuren erhalten, indem sie alkoholisches Kali auf das Dibromid der Brenzschleimsäure einwirken liefsen. Die Vff. haben diese Untersuchung von neuem aufgenommen und sind zu durchaus verschiedenen Resultaten gelangt.

Läfst man Brom auf Brenzschleimsäure einwirken, so erhält man immer neben dem Dibromid eine gewisse Menge von Tetrabromid; dementsprechend bildet sich bei der Verseifung durch alkoholisches Kali eine Monobrombrenzschleimsäure neben dem Dibromderivat. Um diese beiden Körper zu trennen, verwandelt man sie in die entsprechenden Bariumsalze; das Salz der Monobromsäure ist in kaltem Wasser leicht löslich, während das der Dibromsäure nur sehr wenig löslich ist.

Die Monobrombrenzschleimsäure, $C_5H_2BrO_3$, krystallisiert aus Wasser in glimmerartigen, bei 185—186° schmelzenden Blättchen und ist in Alkohol und Äther leicht löslich. Das Bariumsalz krystallisiert mit $2^1/_2$ Mol. Wasser. Das Silbersalz färbt sich im Lichte rot.

Die Dibrombrenzschleimsäure, $C_5H_2Br_2O_3$, krystallisiert aus Benzin in hexagonalen, seideglänzenden, bei 191—192° schmelzenden Tafeln. Das Bariumsalz krystallisiert mit $3H_2O$ in langen seideglänzenden Nadeln, ist wenig löslich in kaltem Wasser und leicht löslich in siedendem Wasser. Ein Gemenge der Monobrom- und Dibromsäure erscheint durchaus homogen, schmilzt bei 155—156° und zeigt alle äufseren Eigenschaften einer wahren chemischen Verbindung.

Unterwirft man die Ammoniumsalze dieser beiden Säuren der trocknen Destillation in einem Strome von Ammoniakgas, so erhält man krystallinische Körper, welche noch näher untersucht werden sollen, und die aus Halogenderivaten des Pyrrols zu bestehen scheinen. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 173.)

L. Pratesi, *Einwirkung der Wärme auf Äthylnitrat.* In eine dickwandige weite Probierröhre bringt man etwas Äthylnitrat, welches man zum Sieden erhitzt; dann taucht man ein zur Rotglut erhitztes Platinblech in die Flüssigkeit, worauf in derselben sofort eine lebhafte Reaktion unter Entwicklung von Wärme eintritt. Man kann diese dauernd erhalten, indem man Äthylnitrat nachfliefsen läfst, welches sich sofort in flüchtige Produkte zersetzt. Zu diesem Zwecke kommuniziert die Probierröhre an der einen Seite mit einer MARIOTTE'schen Flasche oder einem Hahntrichter, dessen Zufluſs man genau regelt, und andererseits mit einer weiteren Röhre, welche eine Kältemischung enthält. Man kann auf diese Weise in drei Stunden gegen 500 g Äthylnitrat zersetzen. Während der Reaktion destilliert eine farblose Flüssigkeit von sehr starkreizendem Geruch, und aufserdem entwickelt sich ein Strom von Gas, welches hauptsächlich aus Kohlensäure und Stickoxyd besteht. In der Vorlage kondensiert sich eine amorphe gelbweifse Substanz. Dieses Produkt ist stickstoffhaltig, amorph und zersetzt sich mit siedendem Wasser unter Entwicklung alkalischer Dämpfe. Die destillierte Flüssigkeit, welche 21 p. c. vom Gewicht des angewendeten Äthylnitrats beträgt, wird einer fraktionierten Destillation unterworfen. Der unter 95° siedende Anteil trübt sich und giebt mit Ammoniak *Hexamethylenamin*; beim Abdampfen über Kalk und Schwefelsäure hinterläfst er einen charakteristischen Rück-

stand, der aus *Oxymethylen* besteht. Die Menge des letzteren beträgt 0,8 p. c. Die Ausbeute ist zwar gering, aber doch viel gröfser als bei allen bisher bekannten Prozessen zur Darstellung dieses Körpers. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 221.)

7. Analytische Chemie.

H. Hager, *Liquor thioticus s. sulfuratus. Fällung der Metalle als Sulfide ohne Schwefelwasserstoff.* (Pharm. C.-H. **26**. 457—58.)

H Hager, *Notiz zur Verwendung der Sulfocarbonate und Sulfocarbaminate des Ammoniums an Stelle des Schwefelwasserstoffes.* (Pharm. C.-H. **26**. 459.)

Alexander Ehrenberg, *Elementaranalytische Verbrennung von Gasen.* Bei seiner Untersuchung über das Natriumfulminat (S. 948) war der Vf. öfters genötigt, Gase zu untersuchen, deren eudiometrische Verbrennung infolge eines Gehaltes an Oxydationsstufen des Stickstoffes keine genauen Resultate zu geben versprach. Vf. hat deshalb zur Ermittlung des Prozentgehaltes an Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff etc. versucht, dieselben ganz nach Art einer Elementaranalyse stickstoffhaltiger Substanzen zu verbrennen, und zwar mit gutem Resultate. Es lassen sich auf diese Weise gasförmige Verbindungen, welche NO oder NO_2 enthalten, mit Leichtigkeit analysieren. Es handelt sich bei dieser Analyse nur um genaue Messung der zu benutzenden Gasquantität, und hat sich Vf. dazu eine Pipette angefertigt, welche in Fig. 6 wiedergegeben ist.

Die Kugel *a* faſst ca. 250—300 ccm und das anschlieſsende Rohr *b* ist in Millimeter geteilt. Die untere Öffnung dieses Rohres kann durch einen gut schlieſsenden Gummistopfen *c* verschlossen werden. Ist das Rohr in dieser Weise verschlossen, so kann man durch Eingieſsen von Quecksilber in das Trichterrohr *d* das Gas unter Druck stellen und durch den Hahn *e* nach Bedürfnis entweichen lassen. Soll das Gas abgemessen werden, so füllt man die Pipette mit Quecksilber und stellt sie in die Quecksilberwanne, so daſs das äuſsere Niveau etwa bis *g* reicht; die Pipette füllt man mit dem zu untersuchenden Gase etwa bis *f*. Durch Einführen einer Kalikugel wird das Gas vollständig getrocknet und nun durch Ablesung der Niveaux unter Beobachtung von Barometerstand und Temperatur das Volum bestimmt. Dasselbe wird dann auf 0° und 760 mm Barometerstand reduziert.

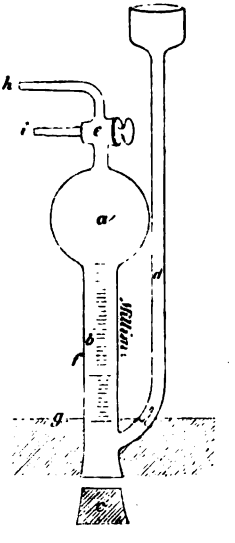


Fig. 6.

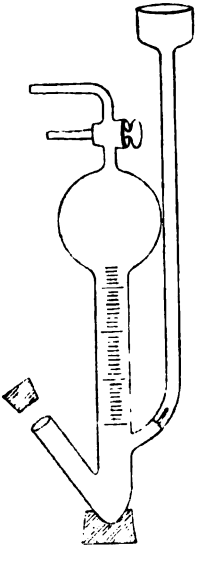


Fig. 7.

Die Pipette selbst ist genau kalibiert und der Wert der Teilstriche in Kubikzentimetern in der Kalibriertabelle vermerkt. Nach geschehenen Ablesungen verschlieſst man die Pipette in der Wanne unter Quecksilber mit dem Gummistopfen, füllt das Rohr *d* mit Quecksilber und kann nach zweckmäſsiger Befestigung der Pipette in einem Stativ das Gas der Verbrennung unterwerfen. Zu diesem Zwecke wird das Rohrende *h* mittels eines Gummischlauches mit dem Verbrennungsrohr verbunden, durch das Rohrende *i* (Schlüsselrohr des Dreiweghahnes *c*) wird trockne Luft oder bei Stickstoffbestimmungen Kohlensäure durch das Verbrennungsrohr geleitet und dann durch vorsichtiges Drehen des Dreiweghahnes *c* das in der Pipette enthaltene Gas durch das Verbrennungsrohr geleitet. In das Trichterrohr *d* wird Quecksilber nachgefüllt, um das Gas unter annähernd gleichem Drucke zu halten. Nach vollendeter Verbrennung läſst man wieder trockne Luft oder Kohlensäure durch das Verbrennungsrohr streichen. Die Verbrennung verläuft so äuſserst exakt.

Der Vf. beschreibt eine mit diesem Apparate ausgeführte Analyse des salpetrigsauren Methyls.

Fig. 7 zeigt eine Modifikation der Pipette, welche zum Auffangen, Aufbewahren und Füllen von Gasen sich als zweckmäſsig erwiesen hat, und welche ohne Kommentar verständlich ist. (Journ. prakt. Chem. **32**. 234—36. Ende August. Tübingen.)

C. F. Croſs und **E. J. Bevan**, *Verbrennung von Kohlehydraten durch Chromsäure.* Der Vf. beschreibt Versuche über die Verbrennung von schwedischem Filtrierpapier und verschiedener Cellulosearten mittels Chromsäure. Der Apparat ist so eingerichtet, daſs die entwickelte Kohlensäure volumetrisch bestimmt werden kann, ähnlich wie der SCHEIBLER'sche Kohlensäurebestimmungsapparat. (Chem. N. **52**. 207—208. 23. Okt.)

R. Schneider, *Über die Fällung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers aus Lösungen die Antimonoxyd und Weinsteinsäure enthalten.* Aus zahlreichen Versuchen des Vfs geht hervor, daſs, wenn eines der Halogene aus Lösungen, die zugleich Antimonoxyd und Weinsäure enthalten, durch Silberlösung gefällt wird, bei hinreichender Verdünnung der Flüssigkeit und bei Anwendung eines möglichst geringen Überschusses von Silberlösung Niederschläge erhalten werden, in denen *Silberbrechweinstein* in nachweisbarer Menge nicht enthalten ist. (Journ. prakt. Chem. **31**. 420—28.)

A. Stutzer und **O. Reitmair**, *Stickstoffbestimmungen im eisernen Rohr ohne Anwendung eines Stromes von Wasserstoff oder Leuchtgas.* (Rep. anal. Chem. **5**. 333 bis 334. Bonn.)

Clerc, *Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl.* Die in Terrenoire gebräuchliche Bestimmung des Kohlenstoffes in Eisen beruht darauf, daſs man denselben in Kohlensäure überführt und diese durch eine Reihe von Röhren streichen läſst, welche mit einer Flüssigkeit gefüllt sind, von der 1 ccm 0,5 mg Kohlenstoff entspricht. Man verwendet hierzu eine Lösung von 4,65 g kohlensaurem Kalium in 1 l Wasser. Die Färbung der Flüssigkeit geschieht in dem Augenblicke, wo der Versuch vorgenommen wird, indem man 25 mg mangansaures Kalium in 60 ccm der Flüssigkeit auflöst. Nach Sättigung von allem in der Lösung vorhandenen kohlensauren Kalium wird das mangansaure Kalium durch die durchgehende Kohlensäure in übermangansaures Kalium verwandelt und liefert so eine an Deutlichkeit nichts zu wünschen lassende Änderung der Farbe.

Man bringt die abgewogene Probe in eine tubulierte Retorte und gieſst eine Lösung von 5 g Kupfersulfat in 30—40 ccm Wasser auf. Hierauf erwärmt man so lange gelinde, bis alles Eisen aufgelöst ist, und zieht die Flüssigkeit mit einem Heber unter Aufwand aller Vorsicht ab, damit nichts von dem Rückstande mit herausflieſst. Sodann füllt man in die Retorte 30—35 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure ein und fügt nach eingetretener Abkühlung 4—5 g reine krystallisierte Chromsäure zu. Nunmehr verbindet man den Hals der Retorte mit einer Reihe U-förmig gebogener Röhren, deren jede 1 ccm Lösung von Potasche enthält; vor denselben sind noch die Waschröhren eingeschaltet, um die mitgerissene Säure zurückzuhalten. Ferner verschlieſst man die Öffnung der Retorte durch einen Pfropfen, durch den man mittels einer Glasröhre einen von Kohlensäure befreiten Luftstrom einführen kann, um alle gebildete Kohlensäure auszutreiben. Dann erhitzt man, bis der Inhalt der Retorte überzukochen droht, ermäſsigt nun die Temperatur ein wenig und hält sie auf dieser Höhe, solange die Gasentwicklung noch lebhaft vor sich geht, steigert sie erst wieder, wenn die Entwicklung geringer wird, und läſst weiter kochen, bis sie ihre Lebhaftigkeit verloren hat. Dann läſst man den Luftstrom eintreten, um sicher zu gehen, daſs alle Kohlensäure von den Absorptionsröhren aufgenommen wird. (Stahl und Eisen. 1885. 259; Pol. Journ. **257**. 527—28.)

W. Gintl, *Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl.* Bei der Bestimmung des Kohlenstoffes in Eisen nach dem WÖHLER'schen Verfahren, durch Erhitzen der Probe im Chlorstrome und Verbrennen des Rückstandes zur Überführung des Kohlenstoffes in Kohlensäure erhält man nach den Versuchen des Vfs. zu niedrige Zahlen, weil es nicht möglich ist, durch die gewöhnlichen Mittel den Chlorstrom völlig frei von Sauerstoff zu erhalten, vielleicht infolge von Chloroxydationsstufen, welche sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein bilden. Diese Fehlerquelle wird dadurch vermieden, daſs man den durch Waschen und sorgfältiges Trocknen von beigemengtem Chlorwasserstoff und Wasserdampf befreiten Chlorstrom über eine etwa 10 cm lange, im Glühen erhaltene Schicht linsengroſser Stückchen von Holzkohle streichen läſst, welche man vorher im Chlorstrome ausgeglüht hat, und erst das so gereinigte Gas auf das zu untersuchende Eisen zur Einwirkung bringt.

Mit dieser Verbesserung verdient das Verfahren den Vorzug vor den meisten anderen Bestimmungarten des Kohlenstoffes in Eisen, weil sie nicht nur jede weitergehende Vorbereitung des Untersuchungsmaterials (es genügt, das Material in Form von Bohrspänen anzuwenden), sondern auch in ihrem chemischen Teile in verhältnismäſsig kurzer Zeit (längstens in drei bis vier Stunden) durchführbar ist. Es stellen sich der Anwendung derselben nur bei an Mangan sehr reichen Eisensorten einige Schwierigkeiten in den Weg, welche darin liegen, daſs das bei solchen auftretende Manganchlorür den Kohlenrückstand am Schiffchen einhüllt, und bei der nachträglichen Verbrennung im Sauer-

stoffstrome nicht nur die Verbrennung des Kohlenstoffes erschwert, sondern zufolge der hierbei auftretenden Chlorentwicklung die Anwendung eines Absorptionsmittels für das Chlor notwendig macht. (Ber. d. Oesterr. Chem. Ges. 1885. 50; Pol. Journ. **257**. 527.)

8. Technische Chemie.

Felix Hembert und **Henry**, *Über eine neue Darstellungsweise des Wasserstoffgases.* Überhitzter Wasserdampf wird in dünnem Strahl in glühende Koks geleitet, welche sich in einer Retorte befinden. Der Dampf wird zersetzt unter Bildung von Wasserstoff und Kohlenoxyd in gleichen Volumen. Das Gas wird hierauf in eine zweite, ebenfalls rotglühende Retorte geleitet, welche mit schwer schmelzbaren Materialien derart angefüllt ist, dafs das Gas darin einen möglichst langen Weg zurückzulegen hat. In diese Retorte tritt abermals überhitzter Wasserdampf ein. Derselbe zersetzt sich in Berührung mit dem Kohlenoxyd, welches sich zu Kohlensäure oxydiert, so dafs der Sauerstoff frei wird. Man erhält auf diese Weise noch ein Volum Wasserstoff zu dem bereits vorhandenen, also für jede Tonne Koks 3 200 cbm Wasserstoff, oder ein elfmal so grofses Volum, als das, welches der Koks einnimmt. Der Preis stellt sich auf 0,015 Franks per Kubikmeter. (C. r. **101**. 797.[26.*] Oktober.)

Thomas Turner, *Über den Einfluſs des Siliciums auf die Eigenschaften des Gufseisens.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 577—86. August; C.-Bl. 1885. 605.)

M. Leplay, *Untersuchung der Melassen vom Gesichtspunkte ihrer Verarbeitung auf Zucker und Spiritus.* Vortrag, gehalten in der Generalversammlung der Association des Chimistes zu Paris am 13. Juli 1885. (Bull. de l'Assoc. des Chim. **3**. 166; SCHEIBLER's N. Z. **15**. 159—65. 170—76.)

Farbenfabriken, vorm. **Fr. Bayer & Co. in Elberfeld**, *Verfahren zur Herstellung gelber Axofarbstoffe aus Benzidin und dessen Homologen.* (D. P. 32 958.) Wie in dem D. P. 31 658 angegeben, entsteht ein gelber Farbstoff, wenn man schwefelsaures Tetrazodiphenyl mit einer Oxybenzoesäure, namentlich Salicylsäure, zusammenbringt. Ein ähnliches Gelb entsteht, wenn man statt der Salicylsäure Amidobenzolsulfosäure oder deren Homologe in diesem Verfahren anwendet. Ein etwas grünlicheres Gelb wird gebildet durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure unter Eiskühlung auf die Salze des Benzidins. (Chem. Ind. **8**. 323.)

Farbenfabriken von Fr. Bayer & Co. in Elberfeld (D. P. 32 829), *Verfahren zur Darstellung violetter und blauer Rosaniline durch Einwirkung von Perchlormethylmerkaptan auf tertiäre Amine.* Das durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff entstehende Perchlormethylmerkaptan, CCl_4S, erzeugt bei mäfsiger Wärme aus tertiären aromatischen Aminen blaue und violette Rosanilinfarbstoffe. Aus 1 Mol. Chlormethylmerkaptan und 3 Mol. Dimethylanilin entsteht z. B. salzsaures Hexamethylpararosanilin. Man setzt dem Gemisch kohlensauren Kalk zu zur Bindung der bei der Reaktion entstehenden Salzsäure. Aus der Schmelze wird durch Wasser das gut krystallisierende Violett ausgezogen. Methyldiphenylamin liefert unter gleichen Umständen das salzsaure Trimethyltriphenylpararosanilin. Durch Kombination mehrerer Amine lassen sich mittels dieser Reaktion auch unsymmetrisch konstituierte Produkte erzeugen. So entsteht aus 2 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Methyldiphenylamin das salzsaure Pentamethylphenylrosanilin. (Chem. Ind. **8**. 322.)

H. Müller in Herzfeld (D. P. 33 064), *Herstellung von substituierten Benzaldehyden und von substituiertem Indigo.* Durch Chlorieren einer Mischung von Benzaldehyd mit wasserentziehenden Mitteln entsteht wesentlich Metachlorbenzaldehyd, der durch Überdestillieren mit Wasserdampf oder nach Überführung in die Disulfitverbindung rein zu erhalten ist. Derselbe siedet bei 210—213°. Beim Nitrieren desselben entstehen zwei isomere Metachloroorthonitrobenzaldehyde, die durch Krystallisation aus Benzol voneinander zu trennen sind. Das Hauptprodukt schmilzt bei 78°, der in geringer Menge entstehende isomere Körper bildet ein dickes Öl. Der beim Chlorieren noch entstehende Dichlorbenzaldehyd siedet bei 240—243° und bildet beim Nitrieren einen bei 134—137° schmelzenden Dichloroorthonitrobenzaldehyd. In analoger Weise wird Metabrombenzaldehyd (Siedep. 233—236°) erhalten, welcher zwei isomere Metabromorthonitrobenzaldehyde (F. P. 73—74° und dickes Öl) liefert. Wenn diese Aldehyde in Aceton und Wasser gelöst werden, so scheidet sich nach Zusatz von verdünnter Natronlauge alsbald Chlor-, resp. Bromindigo aus. (Chem. Ind. **8**. 322.)

B. O. Miller, *Darstellung eines neuen gelben Farbstoffes.* Dieser gelbe Farbstoff ist das in neuerer Zeit viel genannte *Kanarin*, welches durch Oxydation der Sulfocyansäure, durch

Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Rhodankalium entsteht. Die Darstellung des Kanarins ist aber nicht patentiert, sondern nur die Abscheidung desselben aus dem Rohprodukt. Eine Lösung von 3 kg Rhodankalium in 6 kg Wasser wird mit 300 g Kaliumchlorat und 2400 g Salzsäure versetzt. Wenn die Reaktion begonnen hat, stellt man das Gefäfs in kaltes Wasser und fügt noch 1200 g Kaliumchlorat und 3600 g Salzsäure in kleinen Anteilen hinzu. Die Temperatur wird dabei bis auf 80° gesteigert. Der Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet. Zur Reinigung wird derselbe in Kalilauge gelöst (1 Tl. Rohprodukt, 1 Tl. Kaliumhydrat, 20 Tle. Wasser) und die filtrierte Lösung mit 20 Tln. Alkohol von 90° versetzt. Nach 24 Stunden wird die ausgeschiedene orangenfarbene Kaliumverbindung abfiltriert. Das Filtrat wird nach Abdestillation des Alkohols auf Rhodankalium verarbeitet. Das Kalisalz wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Das Kanarin bildet einen in Wasser, Alkohol und Äther unlöslichen dunkelrotbraunen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_4N_4O_2S_5$. Zum Färben dient die verdünnte Kaliumsalzlösung (vgl. GOPPELSROEDER, **84**. 887). (D. P.; Chem. Ind. **8**. 292. Moskau.)

L. Margary, *Über die direkte Bildung einiger Anilinfarben auf Geweben.* Erhitzt man in geschlossenen Röhren einen mit Fuchsin gefärbten Baumwollenstoff mit Methyljodid und Methylalkohol, so geht die Farbe successive in Violett und dann in Grün über, infolge der Bildung von Trimethylrosanilin (HOFMANN's Violett), welches, indem es seinerseits 1 Mol. CH_3J fixiert, Methylviolett liefert. Nimmt man anstatt des mit Fuchsin gefärbten Stoffes eine mit Violet de Paris gefärbte Probe, so bildet sich mit Methyljodid und Methylalkohol Grün. Ein mit Fuchsin gefärbter Stoff giebt beim Erhitzen mit Anilin nur auf Zusatz einer gewissen Menge Benzoesäure Blau.

Der Vf. giebt ein Verfahren an, durch welches man die Natur des von der Baumwolle fixierten Farbstoffes erkennen kann. Das hierbei angewendete Reagens ist Eisenchlorid. Die mit Methylblau und Anilinblau oder Diphenylaminblau gefärbten Stoffe bleiben unverändert. Indigo wird unter gleichen Umständen entfärbt, und Indulin wird grauschwarz. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 268.)

Kleine Mitteilungen.

Über die Darstellung des Cocaïns von E. R. SQUIBB. Eine gröfsere Quantität der Blätter (Vf. nahm jedesmal 100 Pounds in Arbeit) wird gemahlen und mit dem gleichen Gewichte einer Mischung von 1 Tl. Schwefelsäure und 60 Tln. Alkohol (92 p. c.) gemischt, darauf in einen grofsen Perkolationsapparat gebracht und bis zur vollständigen Erschöpfung der Blätter ausgezogen. Man gebraucht etwa das Vier- bis Fünffache vom Gewichte derselben an Alkohol. Von den vereinigten Extraktflüssigkeiten destilliert man den Alkohol ab, vermischt das zurückbleibende saure Extrakt mit 5 l Wasser und läfst in einem weithalsigen Glasgefäfs absetzen. An der Oberfläche der Flüssigkeit setzt sich eine Schicht dunkelgefärbter Extraktivstoffe ab, und unter derselben befindet sich eine schwefelsaure Lösung des Alkaloïds. Man hebt diese Schicht ab, schüttelt die zurückbleibenden Extraktivstoffe nochmals mit 1 l Wasser und bringt die Flüssigkeit zu der vorigen. Die filtrierten Flüssigkeiten versetzt man mit 3800 ccm Äther (1 Gallone engl. und macht mit Natriumcarbonat alkalisch; man braucht auf das Extrakt von 100 Pfund Cocablättern etwa 300 g krystallisiertes kohlensaures Natron. Die Ausschüttelung mit Äther wiederholt man noch zweimal, destilliert dann von den vereinigten ätherischen Flüssigkeiten den Äther ab, nimmt mit Wasser, welches etwa 0,2 p. c. Schwefelsäure enthält, das Extrakt auf und schüttelt diese Lösung noch einige Male zwecks der Reinigung mit Äther aus. Das Alkaloid bleibt hierbei in der sauren wässerigen Lösung. Jetzt macht man wieder mit Natriumcarbonat alkalisch und zieht nun wieder die Alkaloïde mit Äther aus. Nach dem Abdestillieren, resp. Verdunsten des Äthers bleibt das Cocaïn in einer immer noch gelbbraunen krystallinischen Masse zurück. Man erhält nach dem Vf. aus 100 Pfund etwa 100—200 g rohes Alkaloïd. Dieses löst man nun in der Weise, dafs man es zuerst mit wenig Wasser anrührt, darauf Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung hinzusetzt, auf das fünffache Gewicht des Cocaïns verdünnt und durch gut gereinigte Tierkohle filtriert. Die so gewonnene Alkaloïdlösung enthält sowohl das Cocaïn, wie auch das Hygrin, dessen Fortschaffung nun noch einen wesentlichen Teil der Bereitung ausmacht. Man benutzt dazu die Thatsache, dafs durch Natriumcarbonat zuerst Hygrin, dann erst Cocaïn gefällt wird. Die durch Deplazierung gewonnene Lösung wird also mit einer 20 prozentigen Sodalösung so lange versetzt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Derselbe, welcher hauptsächlich aus Hygrin besteht, wird durch Schütteln mit Äther entfernt, dann mehr Soda-

lösung hinzugesetzt und nun das ausgeschiedene Cocaïn ebenfalls für sich in Äther aufgenommen. Diese Trennungsmethode ist zwar keine sehr exakte, muſs aber einstweilen für eine bessere genommen werden. Da die Hygrinlösungen noch immer Cocaïn enthalten, so bewahrt man dieselbeu auf und verarbeitet sie später. Die jetzt fast reine ätherische Cocaïnlösung läſst man verdunsten und bereitet nun durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure das Cocaïnhydrochlorat. 100 Teile Cocaïnhydrat geben etwa 114 Tle. Hydrochlorat. Die Ausbeute ist eine wechselnde; Vf. erhielt einmal 0,427 p. c. rohes und 0,34 p. c. reines Alkaloïd, ein anderes Mal 0,321 p. c. rohes und 0,27 p. c. reines. Da es aber auch Fälle giebt, in denen die Blätter gar kein Alkaloïd enthalten, so empfiehlt Vf., dieselben vor dem Ankaufe zu untersuchen. Die Untersuchungsmethode beruht auf gleichem Prinzip, wie die oben angegebene Darstellungsweise und wird ähnlich ausgeführt. Wärme hat man möglichst fern zu halten, da sonst besonders bei Anwesenheit von Alkalien das Cocaïn zersetzt wird.

Zur Konservierung von Cocaïnlösungen empfiehlt Vf. die auch schon von anderer Seite vorgeschlagene Salicylsäure. (Pharm. Journ. and transact. [3.] 755.)

A. CASTAING giebt eine andere von der obigen abweichende Darstellungsweise. Man übergieſst 1 Tl. der zerstoſsenen Cocablätter mit 8 Tln. kochendem Wasser, läſst $^1/_2$ Stunde macerieren, bringt in einen Perkolator und gieſst, wenn alle Flüssigkeit abgetropft ist, allmählich 8 Tle. Alkohol von 85° nach. Die Flüssigkeiten mischt man, fällt mit Bleiacetat, hebt die obenstehende klare Lösung ab, fällt mit Natriumsulfat das Blei, filtriert und dampft zur Sirupsdicke ab. Darauf rührt man mit Wasser an, trennt von den harzigen Teilen durch Filtrieren, fällt mit Natriumcarbonat. Der Niederschlag wird mit Äther ausgezogen; nach dem Verdunsten des Äthers bleibt ein krystallinischer, gelbbrauner Rückstand, welcher unreines Cocaïn darstellt. Die färbenden Substanzen werden durch zweimaliges Waschen mit Alkohol entfernt. Das auf diese Weise gewonnene Cocaïn erscheint in der Form durchsichtiger Prismen, ist ohne Geruch, von bitterem Geschmack, löslich in 700 Tln. kalten Wassers, mehr löslich in Alkohol und Äther. Es zersetzt sich bei etwa 113°.

Die hier zuletzt angegebene Darstellungsmethode scheint nicht besonders rationell zu sein, doch hat CASTAING nach dieser Methode etwa 0,2 p. c. Cocaïn erhalten. (N. Y. Med. Journ.; Chem. and Drugg. **2**; Arch. Pharm. [3.] **23**. 445—47.)

Verfahren zur Verwertung der Phosphorsäure beim Thomasstahlprozesse, von L. BLUM. Der Vf. schlägt vor, den gegenwärtig angewendeten Kalkzuschlag beim Thomasverfahren durch calcinierte Soda zu ersetzen, wodurch phosphorsaures und kieselsaures Natron in der Schlacke erhalten werden. Die Soda wird in geschmolzenem Zustande (800° C.) vor dem Roheisen in den Konverter flieſsen gelassen und der Prozeſs in der gewöhnlichen Weise durchgeführt. Die durch die Zersetzung der Soda, sowie durch den Wärmeverlust der entweichenden Kohlensäure bedingte Temperaturerniedrigung des Metallbades beträgt rechnungsmäſsig 54° C., ist mithin ganz unbedeutend.

Die erhaltene Schlacke kann in zerkleinertem Zustande sofort als Dungmittel Verwendung finden, oder man behandelt sie mit kaltem Wasser, wodurch phosphorsaures Natron in Lösung geht; der Rückstand wird mit warmem Wasser ausgezogen, wodurch kieselsaures Natron gelöst wird, das eingedampft Wasserglas ergiebt; der noch übrig bleibende Rest, bestehend aus Metalloxyden und alkalischen Erden kann im Hochofen Verwertung finden.

Ein Roheisen von 2 p. c. Phosphor- und 0,4 p. c. Siliciumgehalt vorausgesetzt, würde dieses Verfahren bei einem Chargengewichte von 10 000 kg einen Gewinn von 209 Mk. ergeben, wobei folgende Werte zu grunde gelegt wurden:

Preis pro 1000 kg Soda	117,00 Mk
Düngerwert von 1 kg Phosphorsäureanhydrid . . .	0,80 „

Wird auch der Düngerwert des Natrons mit 0,20 Mk pro 1 kg berücksichtigt, so steigt der Gewinn auf 365,00 Mk pro 10 000 kg Roheiseneinsatz.

Das Natron kann jedoch in der Seifenfabrikation wertvollere Verwendung finden, indem man die Lösung von phosphorsaurem Natron mit gelöschtem Kalke versetzt, wodurch Kalkphosphat niedergeschlagen wird, das den aufgeschlossenen Kalkphosphaten an Düngerwert gleichkommt, während das entstehende Natriumhydroxyd zur Seifenbildung verwendet wird. (Österr. Zeitschr. **33**. 514.)

Herstellung von Rohrzucker aus Stärke, von L. AUBERT und V. GIRARD. (D. P.) Nach den Vff. giebt Stärke mit Wasser Saccharose nach der Gleichung $2C_6H_{10}O_5 + H_2O = 3_{12}H_{22}O_{11}$ und vereinigen sich Glykose mit Stärke gleichfalls zu Saccharose: $C_6H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6 = C_{12}H_{22}O_{11}$.

Zur Ausführung des Verfahrens werden 100 kg Kartoffeln mit 1 cbm Wasser und 5 kg Schwefelsäure nebst Spuren von Salpetersäure auf 100° erhalten. Ist die Stärke gelöst, so läfst man einen elektrischen Strom von 11 Ampère hindurchgehen unter Verwendung von Elektroden aus antimonhaltigem Blei. Von Zeit zu Zeit kehrt man die Stromrichtung um, so dafs die Pole gewechselt werden. Nach etwa zwei Stunden überzeugt man sich mit Hilfe von Jodtinktur und Alkohol, ob die Umwandlung vor sich gegangen ist. Zeigt sich dabei weder eine Färbung noch ein Niederschlag, so wird der Strom unterbrochen und die Lösung mit kohlensaurem Kalke, sowie mit einem starken Überschusse von Kalkhydrat behandelt, um das Dextrin und die Glykose, welche der Einwirkung des elektrischen Stromes entgangen sind, zu zerstören. Vor dem später vorzunehmenden Filtrieren und Saturieren mit Kohlensäure setzt man etwas basisch essigsaures Blei zu, um die Farbstoffe zu fällen, welche sonst hemmend auf die Krystallisation der Saccharose einwirken würden.

Nach dem Eindicken der Lösung zu Sirupdicke überläfst man sie der Krystallisation, welche hier etwas mehr Zeit in Anspruch nimmt, als bei gewöhnlicher Saccharose. Die Analyse des auskrystallisierten Produktes ergab: Wasser 6,95, Asche 3,67, Traubenzucker 1,00, Rohrzucker 88,38, Dichte 1,502 p. c., Spezifisches Drehungsvermögen = +68,6°. (Polyt. Journ. **257**. 298—99.)

Herstellung eines Eisenoxyduloxydüberzuges auf Eisen, von **Moritz Honigmann.** (D. P.) Eiserne Gegenstände werden mit einer gegen Säuren und Alkalien widerstandsfähigen Schicht von Eisenoxyduloxyd überzogen, wenn dieselben zuerst in einer gewöhnlichen Natronlauge, deren Siedepunkt 140° C. ist, gekocht werden, wodurch dieselben sofort eine reine metallische Fläche erhalten, und sodann in einer gleichen Natronlauge, welche mit Eisenoxyd (gefälltes oder Eisenrost) übersättigt ist, heifs behandelt werden. Eisenoxyd ist in Natronlauge, deren Siedep. bei 140° C. und höher liegt, ziemlich löslich. (Chem. Ind. **8**. 217.)

Inhalt: Anschütz, R., Vakuumexsiccator 913. — Aubert, L. und V. Girard, Darst. von Rohrzucker aus Stärke 927. — Blum, L., Verwertung der Phosphorsäure beim Thomasstahlprozefs 927. — Brace, de W. Br., Magnetische Drehung der Polarisationsebene 913. — Bremer, G. J. W., Spaltung der Äpfelsäure 922. — Canzoneri und Oliveri, Mono- und Dibrombrenzschleimsäure 922. — Clerc, Best. des Kohlenstoffes in Eisen und Stahl 924. — Crofs, C. F. und E. J. Bevan, Verbrennung von Kohlehydraten 924. — Ehrenberg, A., Verbrennung von Gasen 923. — Engel, R., Neues neutrales Magnesiumcarbonat 919. — Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer & Co.; Darst. gelber Azofarbstoffe 925; Darst. violetter und blauer Rosaniline 925. — Gintl, W., Best. des Kohlenstoffes in Eisen und Stahl 924. — Hager, H., Liquor thioticus s. sulfuratus 923; Verwendung der Sulfocarbonate 923. — Hembert, F. und Henry, Darstellung des Wasserstoffgases 925. — Henry, L., Flüchtigkeit der gemischten organ. Verbind. 920. — Honigmann, M., Darst. eines Eisenoxyduloxydüberzuges auf Eisen 928. — Kayser, R., Laboratoire Municipal 915. — Knapp, Fr., Ultramarinblau auf nassem Wege 920. — Koepsel, A., Bestimmung der Konstante für die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene 913. — Leplay, M., Untersuchung der Melassen 925. — Margary, L., Direkte Bildung von Anilinfarben auf Geweben 926. — Menozzi, A., β-Oxyvaleriansäure 921. — Miller, B. O., Darstellung von Kanarin 925. — Müller, H., Darstellung von substituierten Benzaldehyden 925. — Mulder, E., Schmelz- und Siedepunkt des Cyanbromids 918. — Ostwald, W., Elektrochemische Studien 913. — Pratesi, L., Einwirkung der Wärme auf Äthylnitrat 922. — Ramsay, W. und S. Young, Erzeugung konstanter Temperaturen 913. — Reichert, C., Polarimeter 913. — Ricciardi, L., Verb. von Sauerstoff und Wasserstoff im Dunkeln 913. — Roscoe, H. E., Freiwillige Polymerisation der flüchtigen Kohlenwasserstoffe 921. — Schneider, R., Fällung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers 924. — Schulze, H., Verh. von seleniger zu schwefliger Säure 918. — Squibb, E. R., Darst. des Cocaïns 926. — Scurati-Manzoni, G., Darst. des Natriumhydrosulfits 919. — Stohmann, F., Kalorimetrische Untersuchungen 915. 916. — Stutzer, A. und O. Reitmair, Stickstoffbestimmung 924. — Turner, Th., Einfl. des Siliciums auf die Eigensch. des Gufseisens 925. — Walter, J., Exsiccator 914; Tropftrichter 914.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 10 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 50. **Chemisches** 16. Dezember 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Heiz- und drehbarer Objekttisch[1] von Richard Schulze.

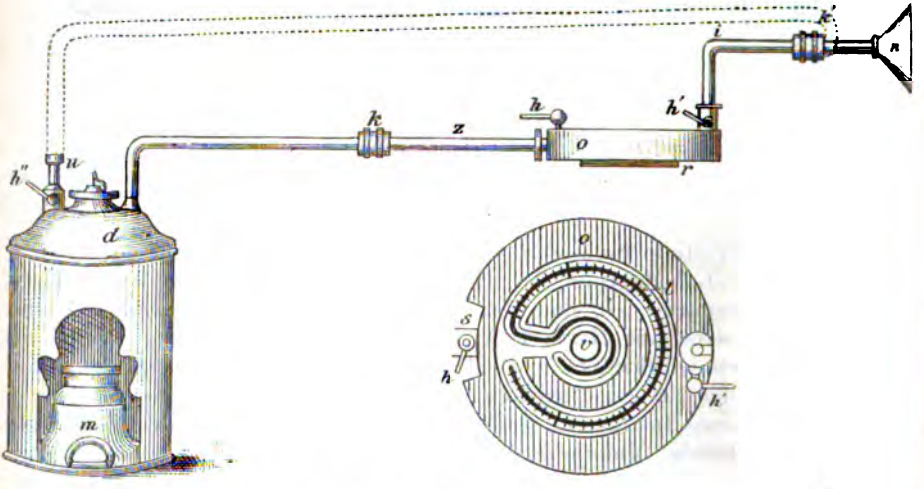
Zu meinen krystallographischen Beobachtungen, mit denen ich gegenwärtig im physikalischen Laboratorium des Herrn Geheimrats Prof. Dr. WIEDEMANN beschäftigt bin, bedurfte ich eines heiz- und drehbaren Objekttisches. Da die mir vom Geh. Oberbergrat Herrn Prof. Dr. ZIRKEL freundlichst zur Verfügung gestellten heizbaren Objekttische von MAX SCHULZE und VOGELSANG nur eine unvollkommene oder gar keine Drehung um die vertikale Achse gestatteten, und mir ein so kostbares Instrument wie das von O. LEHMANN in der Zeitschrift für Instrumentenkunde, Jahrgang 1884 p. 369 beschriebene Krystallisationsmikroskop nicht zu Gebote stand, konstruierte ich mir den in Fig. 1 und 2 abgebildeten heiz- und drehbaren Objekttisch, der sich bequem und ohne weitere Vorrichtung an jedem Mikroskop anbringen läfst.

Der eigentliche Objekttisch *o* besteht aus einer kreisrunden, kupfernen Kapsel von 75 mm Durchmesser und 15—20 mm Höhe. Dieselbe trägt in einer passenden Vertiefung das Kreisthermometer *t*, welches so tief liegt, dafs der Objektträger unmittelbar auf der Kapsel aufliegen kann. Das cylindrische Gefäfs des Thermometers legt sich um die Durchsicht *v* herum. *r* ist eine Platte aus Hartgummi, um die Wärme vom Mikroskop möglichst fern zu halten. Der mit dem Hahne *h* versehene Röhrenansatz *s* ist durch das Zwischenstück *z* mit einem kleinen Dampfkessel *d* verbunden. Die ebenfalls mit einem Hahne *h'* versehene Röhre *i* dient dazu, den Objekttisch mit Wasser zu füllen, und läfst sich zu diesem Zwecke der Trichter *n* mittels der Kappe *k'* anschrauben.

Wegen der engen Bohrung der Hähne *h* und *h'* läfst sich die Füllung des Objekttisches dadurch leicht bewerkstelligen, dafs man die Röhre *z* mittels eines Kautschukschlauches mit einer Glasröhre verbindet, diese mit dem Objekttisch parallel laufen läfst und das Ganze so stellt, dafs die Trichtermündung nach oben gerichtet ist. Alsdann schliefst man die Hähne *h* und *h'*, füllt den Dampfkessel *d* nicht ganz mit Wasser, verbindet ihn mittels der Kappe *k*, mit dem

[1] Dieser Apparat, sowie die in Nr. 46 und 47 beschriebenen sind im physikalischen Laboratorium des Herrn Geheimrats G. WIEDEMANN entstanden. Ich ergreife die Gelegenheit, demselben sowohl wie Herrn Prof. E. WIEDEMANN für die vielfache Unterstützung, welche sie mir bei meinen Arbeiten in höchst liebenswürdiger Weise haben zu teil werden lassen, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Objekttisch, öffnet h und h' und entzündet die Spirituslampe m. Ist die Kapsel v auf die erforderliche Temperatur gebracht, so schliefst man, nachdem die Lampe ausgelöscht ist, die Hähne h und h', löst die Kappe k und entfernt die Röhren z und i. Nunmehr liegt der Objekttisch gleich einer Dose auf dem Objekttisch des Mikroskops und kann ohne Hindernis um seine vertikale Achse gedreht werden. Damit der Griff des Hahnes h' weder den Umfang des Tisches vergröfsert, noch über das Objekt zu liegen kommt, ist dieser Hahn nach französischer Manier gebohrt.



Wird eine möglichst schnelle Abkühlung des Objekttisches beabsichtigt, so füllt man ihn nicht mit Wasser, sondern hat nur nötig, den aus d aufsteigenden Wasserdampf durchzuleiten.

Ist eine Drehung des Tisches nicht erforderlich, kommt es vielmehr darauf an, denselben längere Zeit auf einer konstanten Temperatur zu erhalten, so richtet man sich dadurch eine Wasserheizung ein, dafs man die Röhre i durch eine mehrfach gebogene Glasröhre (in der Zeichnung punktiert) mit der Röhre u, die bis ziemlich auf den Boden des Dampfkessels reicht, verbindet; zu diesem Zwecke mufs die Röhre u aber enger sein als die zum Objekttisch führende, da sonst eine Zirkulation im entgegengesetzten Sinne stattfindet.

Noch ist zu erwähnen, dafs die in der Zeichnung punktierte Glasröhre seitlich zu biegen ist, da sie sonst beim Beobachten störend sein würde.[1])

Leipzig, November 1885.

[1] Dieser Objekttisch wird von der Firma Dr. STÖHRER & Sohn in Leipzig angefertigt.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

G. Scurati-Manzoni, *Einwirkung von Zinksulfit und Chromsulfit auf Manganhydrat.* Der Vf. hat vor längerer Zeit gezeigt, dafs das Aluminiumsulfit in kalter wässeriger Lösung reduzierend auf das Manganhydrat einwirkt. Weitere Untersuchungen haben ergeben, dafs sich das Zinksulfit und das Chromsulfit beim Sieden ebenso verhalten; es bildet sich ein lösliches Manganosalz und daneben Chrom-, resp. Zinkhydrat. Dagegen sind Natrium-, Kalium- und Manganosulfit ohne Wirkung.

Diese Reaktionen können eine gewisse Bedeutung für die Zeugfärberei erlangen. Passiert man z. B. einen mit Mangan braun gefärbten Stoff durch eine siedende Lösung von Chromsulfit, so geht die Farbe aus Braun in Grün über, infolge der Fixation von Chromhydrat, welches überdies als Beize dienen kann.

Eine bequeme Darstellungsart des Aluminiumsulfites oder des Chromsulfites besteht darin, dafs man gleiche Moleküle von Aluminiumsulfat und Natriumsulfit in der möglichst kleinsten Menge Wasser löst. Beim Abkühlen scheidet sich fast die ganze Menge des Natriumsulfates in krystallinischem Zustande ab, während das Aluminiumsulfit in der Mutterlauge bleibt. Um Chromsulfit darzustellen, verfährt man in gleicher Weise, indem man statt des Aluminiumsulfates Chromalaun nimmt. Folgende Verhältnisse sind die besten:

100 Tle. krystallisiertes Aluminiumsulfat, 453 Tle. krystallisiertes Natriumsulfit und 1000 Tle. Wasser. Ferner 100 Tle. Chromalaun und 75 Tle. Natriumsulfit. In der Praxis ist es nicht nötig, das gebildete Natriumsulfat abzuscheiden, denn es beeinträchtigt die Wirkung des Sulfites auf das Manganhydrat nicht. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 359.)

W. Diehl, *Zur Kenntnis des reinen Manganmetalls.* Man kann das reine Mangan leicht durch Reduktion seines Chlorids oder der Doppelchloride $MnCl_2$, $2KCl$ und $MnCl_2$, $2NaCl$ mittels Natrium darstellen und erhält es dann als eine schwammförmige Masse, die bei Weifsglut noch nicht schmilzt. Auch mit Hilfe des elektrischen Stromes kann man sich leicht beliebige Mengen des Metalls verschaffen, indem man die erwähnten leicht schmelzbaren Doppelchloride elektrolysiert. Man bedient sich dazu eines Porzellantiegels von 100 g Inhalt, in welchem konzentrisch ein zweiter kleinerer mit durchstofsenem Boden eingehängt war; die negative Elektrode war bei den Versuchen eine Kohle und stand in der Mitte, die positive ein Kupferblech, welches um den mittleren Tiegel gebogen war. Erhält man durch eine Gaslampe die Masse im Flufs und schliefst den Strom von vier mit den Elektroden verbundenen BUNSEN-Elementen, so entwickelt sich Chlor an der Kohle, und Mangan schlägt sich bald als kleine farnartige Krystalle, bald als dichtere Masse auf dem Kupfer, je nachdem man die Stromdichte ändert, nieder. Das Metall stellt sich nach dem Auswaschen mit Wasser, Abspülen mit Alkohol und Trocknen als ein gelbangelaufenes mehr oder minder krystallinisches Pulver dar, welches gerieben schwachen Metallglanz annimmt. In Säuren ist es leicht unter Entwicklung reinen Wasserstoffes löslich. Die Verwandtschaft des Mangans zu Silicium beobachtet man auch hierbei; denn sobald man kieselsäurehaltige Substanzen in der Schmelze hat, kann man unter Umständen Silicium erhalten. Das kohlenstoffhaltige Silicium zeigt letztere Eigenschaft weniger. Es gelang dem Vf. nicht, selbst unter Decken von Kochsalz mit Kryolith oder Flufsspat, bei Weifsglut das Metall zu einem Regulus zu vereinen, und zeigt dasselbe hierin Analogie mit Schmiedeeisen. (Chem. Ind. **8**. 318—19.)

L. Balbiano, *Über einige Fluorverbindungen des Kupfers und über Cuprammoniumoxyfluorid. Kupferfluorid.* Setzt man eine Lösung von Kaliumfluorid zu einer solchen von Kupfersulfat, so bildet sich ein bläulicher Niederschlag; die filtrierten Mutterlaugen enthalten Kaliumkupfersulfat und freie Fluorwasserstoffsäure. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag wird im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Er ist ein Kupferoxyfluorid und entsteht nach der Gleichung:

$$2CuSO_4 + 2KFl + H_2O = Cu\begin{matrix}Fl\\OH\end{matrix} + CuK_2(SO_4)_2 + HFl.$$

Das Kupferfluorid $CuFl_2$ wurde durch Auflösen von reinem Cupricarbonat in Fluorwasserstoffsäure und Fällung durch starken Alkohol erhalten; man vermeidet dadurch die Bildung des Oxyfluorides.

Der Niederschlag wird mit Alkohol von 95 p. c. gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. In diesem Zustande enthält er 2 Mol. Krystallwasser. Leitet

man einen Strom Ammoniakgas über Kupferfluorid, so bildet sich ein in Wasser mit blauer Farbe vollkommen löslicher Körper; auf Zusatz von Alkohol entsteht ein bläulicher, pulverförmiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag von Oxyfluorid Cu(OH)Fl; die alkoholische Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedampft, giebt eine blaue Masse, welche ein Cuprammoniumoxyfluorid ist, dessen Formel $Cu(OH)Fl2NH_3$ zu sein scheint. Die alkoholische Lösung, auf 40—50° erhitzt, trübt sich und giebt Kupferoxyfluorid.

Kupferfluosilikat. Dieses Salz ist bereits durch BERZELIUS dargestellt worden; es krystallisiert mit 6 Mol. Wasser. Auf 80—90° erhitzt, giebt es $2H_2O$ ab, und bei höherer Temperatur zersetzt es sich nach der Gleichung:

$$CuSiFl_6.6H_2O = CuOFl + SiFl_4 + HFl + 5H_2O.$$

Es absorbiert 43—44 p. c. Ammoniak, wobei sich Cuprammoniumoxyfluorid bildet und Kohlensäure abgeschieden wird. Die Reaktion ist folgende:

$$CuSiFl_6.4H_2O + 7NH_3 = CuFl(OH) + 2NH_3 + 5NH_4Fl + SiO_2 + H_2O.$$

(Gazz. Chim. Ital. **14.** 74.)

A. Cavazzi, *Über die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Wismuttrichlorid.* Bringt man eine Lösung von Wismuttrichlorid in eine Atmosphäre von Phosphorwasserstoffgas, so bildet sich ein Niederschlag, welcher, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse Zahlen giebt, welche einem Atom Wismut für ein Atom Phosphor plus einer gewissen Menge Chlor entsprechen. Dieser Körper ist durch die Zersetzung einer schwarzen, zuerst gebildeten Substanz durch Wasser entstanden, welche rasch Phosphor und Chlor verliert. Beim Sieden mit Wasser entweicht aller Phosphor und alles Chlor, und es bleibt ein graues Pulver von metallischem Wismut zurück.

Läfst man trocknes, auf 100° erhitztes Wismuttrichlorid auf Phosphorwasserstoff einwirken, so erhält man unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas einen schwarzen Körper, dieser ist wahrscheinlich *Wismutphosphid*, BiP. Er verbrennt bei höherer Temperatur und hinterläfst Wismut, welches nicht völlig frei von Phosphor ist. (Gazz. Chim. Ital. **14.** 219.)

A. Cavazzi, *Über einige neue Wismutverbindungen. Neutrales Wismutcitrat,* $BiC_6H_5O_7$. Man erhitzt gepulvertes Wismutnitrat mit einer Lösung von Citronensäure, und zwar nimmt man auf 1 g Wismut 1 g der Säure. Der Niederschlag beginnt sich zu lösen; bei längerem Sieden scheidet sich das neutrale Citrat in Form weifser Körner ab, welche man durch mehrmaliges Kochen mit einer verdünnten Lösung von Citronensäure und Auswaschen mit kaltem Wasser reinigt.

Basisches Wismutcitrat, $BiC_6H_5O_7.4BiO_3H_3$. Dieses Salz erhält man, indem man das ammoniakalische Citrat, welches durch Auflösen von neutralem Citrat in Ammoniak entsteht, erhitzt.

Erhitzt man ammoniakalische Lösungen von Wismutcitrat zum Sieden, so scheint sich Bismuthyldiammoniumcitrat, $BiO(NH_4)_2C_6H_5O_7$, zu bilden, welches unter Abgabe von Ammoniak in ein saures Salz, $BiO(NH_4)H.C_6H_5O_7$, übergeht. Diese Körper konnten nicht isoliert werden.

Basisches Wismutphosphat, $2BiPO_4.3BiO_3$. Man gieſst eine verdünnte ammoniakalische Lösung von 6 g Wismutcitrat tropfenweise in eine andere von 10 g Natriumphosphat in 100 g Wasser und 50 ccm Ammoniak. Hierdurch entsteht ein weifser, in Wasser unlöslicher, in Salzsäure löslicher Niederschlag.

Basisches Wismutarseniat, $2BiAsO_4.3Bi_2O_3$. Diesen Körper erhält man wie den vorhergehenden, indem man statt des Phosphates Natriumarseniat nimmt. Es ist ein weifser, in Wasser unlöslicher, in Mineralsäuren leicht löslicher Körper. (Gazz. Chim. Ital. **14.** 289.)

A. Piccini, *Über eine neue Reihe von Titanverbindungen.* Der Vf. hat früher gezeigt, daſs man durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Titansäure eine gelbrote Flüssigkeit erhält, welche auf die FEHLING'sche Lösung nur dann einwirkt, wenn das Verhältnis $TiO_2.H_2O_2$ erreicht ist. Er hat weiter untersucht, ob hierbei ein bestimmter chemischer Körper oder eine molekulare Verbindung vorliegt.

Neutralisiert man die Flüssigkeit durch Ammoniak, so erhält man eine hellgelbe Lösung, welche auf Zusatz von neutralem Ammoniumfluorid einen aus regelmäfsigen Oktaedern bestehenden Niederschlag abscheidet; mitunter bilden sich auch feine glänzende Nadeln. Beide Verbindungen kann man auch auf ganz anderem Wege erhalten.

Durch Elektrolyse einer Lösung des Amoniumfluotitanats in Fluorammonium erhält man das Fluorsalz $Ti_2Fl_6.6NH_4Fl$ als krystallinischen violetten Niederschlag, welcher in Fluorammoniumlösungen vollkommen unlöslich ist; man filtriert, wäscht mit Wasser,

Fluorammonium und Alkohol und setzt das Produkt der Luft aus. Allmählich färbt es sich dunkler gelb und wird löslich in Wasser; die Lösung verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Gasentwicklung. An der Luft scheidet sie mikroskopische Oktaeder zugleich mit feinen Nadeln aus, welche man mechanisch voneinander trennen kann. Löst man das Ganze in Wasser und fällt mit Fluorammonium, so erhält man nur die oktaedrische Verbindung; die gelbe Lösung, mit Schwefelsäure versetzt, reduziert unter Sauerstoffentwicklung das Kaliumpermanganat. Die oktaedrischen Krystalle sind wasserfrei und haben die Formel $TiO_2Fl_2.3NH_4Fl$. Die Nadeln bestehen aus einem wasserhaltigen Fluooxysalz, welches weniger Fluorammonium enthält, als das oktaedrische Salz.

Diese neue Reihe von Fluooxysalzen enthält das Säureradikal TiO_3, in welchem ein Sauerstoffatom durch Fl_2 ersetzt ist. Diese Körper sind den Fluooxymolybdaten und den Fluooxywolframaten analog, von denen sie aber durch ihre Konstitution verschieden sind, die Fluooxytitanate sind in der That wahre Superoxyde. Die gelbe Lösung des oktaedrischen Salzes wird durch Fluorwasserstoffsäure entfärbt. Das Fluor ersetzt den Sauerstoff Atom für Atom, indem die Gruppe O_2 als zweiwertiges Radikal fungiert.

$$TiO_2Fl_2.3NHFl + 2HFl = TiFl_4.3NH_4Fl + H_2O_2.$$

(Gazz. Chim. Ital. **14**. 38.)

Sigmund von Wroblewski, *Über das Verhalten der flüssigen atmosphärischen Luft.* (Mon. f. Chem. **6**. 621—33; C.-Bl. 1885 S. 858.)

William Ramsay und **J. Tudor Cundall**, *Über die Nichtexistenz des Salpetrigsäureanhydrids in gasförmigem Zustande.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 672—79. September; C.-Bl. 1885. 641.)

O. Gubbe, *Kurze Monographie des Strontiums und seiner wichtigsten Verbindungen.* (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zuckerind. **22**. 820—39.)

R. Engel, *Verbindung des neutralen Magnesiumcarbonats mit Kaliumdicarbonat.* In einer früheren Arbeit (S. 476) hat der Vf. die Einwirkung des Magnesiumdicarbonats auf Kaliumdicarbonat beschrieben und die Grenzen angegeben, über welche hinaus die Reaktion nicht mehr stattfindet, wenn man den Druck der Kohlensäure variiert, wodurch das Magnesiumcarbonat als Dicarbonat in Lösung erhalten wird.

Er hat in gleicher Weise die Bedingungen festgestellt, unter welchen das neutrale Magnesiumcarbonat sich mit dem Kaliumdicarbonat verbindet.

1. Bei gleichbleibendem, alkalimetrischem Titer des Kaliumdicarbonats nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion ab, sobald die Temperatur steigt.

2. Bleibt die Temperatur dieselbe, so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem anfänglichen Gehalt der Lösung an Kaliumdicarbonat zu.

3. Die Verbindung des Magnesiumcarbonats mit dem Kaliumdicarbonat ist begrenzt.

4. Die Grenze der Verbindung, gemessen durch die Menge Kaliumdicarbonat, welche bei Gegenwart von überschüssigem Magnesiumcarbonat zurückbleibt, ohne sich mit demselben zu verbinden, steigt mit der Temperatur.

5. Die Schwankungen dieser Grenze mit der Temperatur sind durch die Gleichung $y = m + nx + px^2$ gegeben, in welcher y die Zahl der zur Neutralisation der in Lösung bleibenden Carbonate nötigen Kubikzentimer titrierter Schwefelsäure, x die Temperatur, m, n und p die durch die unten folgenden Versuche I, IV, V bestimmten Koeffizienten bedeuten, deren Werte sind:

$$m = 2{,}5236, \quad n = 0{,}00517, \quad p = 0{,}003106.$$

6. Die folgende Tabelle gestattet, die Versuchsresultate mit den nach der obigen Formel berechneten Werten zu vergleichen:

Versuche	Temperatur	Grenze	
		gefunden	berechnet
I.	6,75°	2,7[1]	2,6999[1]
II.	14°	3,25	3,21
III.	15°	3,35	3,36
IV.	30°	5,45	5,474
V.	40°	7,7	7,7

7. Das Produkt der Verbindung des neutralen Magnesiumcarbonats mit dem Kaliumdicarbonat $CO_3Mg.CO_3HK + 4H_2O$ zersetzt sich mit Wasser; die Grenze der Zersetzung

[1] Zahl der Kubikzentimeter titrierter Schwefelsäure, welche zur Neutralisation der Flüssigkeit nötig sind.

dieses Doppelsalzes fällt nicht mit der Verbindungsgrenze zusammen, wie man annehmen könnte, sondern sie liegt immer niedriger, als diese, und zwar bei allen Versuchen um eine nahezu gleiche Gröfse.

Diese Thatsache ergiebt sich durch die Vergleichung der Zahlen der folgenden Tabelle.

Temperatur	Zersetzung		Verbindung	
	Grenze	Versuchsdauer	Grenze	Versuchsdauer
14°	2,7	48 h	3,25	100 h
14°	2,7	6 h	—	—
30°	4,95	3 h	5,45	2
30°	4,95	7 h	5,45	2
40°	7,25	5 h	7,7	1
40°	7,275	2 h	7,675	1

Diese Resultate wurden durch zahlreiche Versuche bestätigt; anfänglich glaubte der Vf., dafs die Abweichungen daher rührten, dafs das Kaliumdicarbonat, dessen er sich zu seinen Versuchen bedient hatte, eine gewisse Menge neutrales Carbonat enthielte, welches an der Begrenzung der Zersetzung keinen Anteil nähme, aber doch den Titer der filtrierten Flüssigkeit erhöhen würde. Die Analyse erwies indes das Dicarbonat als vollkommen rein und wiederholte Versuche mit demselben ergaben auch das gleiche Resultat.

Endlich hat der Vf. die obige Thatsache auch noch dadurch verifiziert, dafs er zur Bestimmung der Verbindungsgrenze Magnesiumcarbonat und Kaliumdicarbonat benutzte, welche durch die Zersetzung des Doppelsalzes selbst erhalten waren. Zu diesem Zwecke wurde das Doppelsalz in Wasser suspendiert bei einer Temperatur von 14°. Nachdem man zur Zersetzungsgrenze 2,7 gelangt war und konstatiert hatte, dafs diese Grenze nach drei Stunden keine Veränderung mehr erlitt, wurde die Masse einige Augenblicke auf 30° erhitzt, um den Titer der Flüssigkeit zu erhöhen und denselben nahezu auf die für diese Temperatur geltende Grenze 4,95 zu bringen. Als man dann durch einen Strom kaltes Wasser die Temperatur wieder auf 14° brachte, beobachtete man den neuen Titer 3,2, d. h. denselben, welchen man als Verbindungsgrenze zwischen Magnesiumcarbonat und Kaliumdicarbonat erhält, wenn beide Körper getrennt dargestellt waren. Nach drei Tagen betrug der Titer immer noch 3,2, also 0,5 mehr als der Zersetzungsgrenze des Doppelsalzes entspricht. Während des ganzen Versuches entwich keine Spur Kohlensäure, da derselbe in einem geschlossenen, mit Flüssigkeit fast ganz gefülltem Gefäfse vorgenommen worden war. (C. r. **101.** 749—51. [19.*] Oktober.)

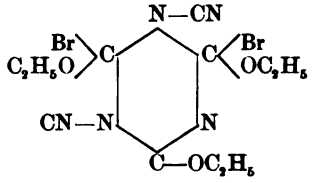
Bohuslav Brauner, *Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle. III. Über das Atomgewicht des Ceriums.* (Monh. **6.** 775—806. Ende Oktober. [16. Juli.] Prag.)

R. Schneider, *Über das Verhalten des Cyansilbers zum Schwefelchlorür.* (Journ. prakt. Chem. **32.** 187—216. Ende August. Berlin.)

4. Organische Chemie.

E. Mulder, *Über ein Additionsprodukt des normalen Äthylcyanurats mit Cyanbromid.* Bringt man das Äthylcyanurat, welches bei ca. 29° schmilzt, mit dem bei 52° schmelzenden Cyanbromid zusammen, so entsteht eine Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung $2\,BrCNC_3N_3.3(OC_2H_5)$ besitzt, bei einer Temperatur von 8—10° fest wird und bei gewöhnlicher Temperatur dissoziiert. Noch nicht analysiert hat Vf. ein zweites Additionsprodukt, welchem wahrscheinlich die Formel $BrCN.C_3N_3.3(OC_2H_5)$ zukommt. Erhitzt man das Äthylcyanurat mit Bromcyan im geschlossenen Rohre einige Stunden lang auf 125°, so entsteht eine harte glasartige Verbindung.

Den Körper $2\,BrCN.C_3N_3.3(OC_2H_5)$ faist Vf. als *„atomistisches"* Additionsprodukt von der Strukturformel:



auf. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas. **4.** 147—50.)

G. Errera, *Über die Einwirkung von Chlor auf Camphercymol und auf einige Derivate der Cuminreihe.* Man läfst einen raschen Strom von Chlor in Dämpfe von Camphercymol eintreten und unterbricht die Operation, wenn das Thermometer, welches nahe an der Flüssigkeitsoberfläche steht, 195° zeigt. Das erhaltene Produkt wird der fraktionierten Destillation unterworfen. Man erhielt aufser anderen Körpern etwa 280 g eines bei 225—227° siedenden Produktes; dieses ist ein Monochlorderivat des Cymols; es zersetzt sich beim Destillieren langsam unter Entwicklung von Salzsäure. Beim Oxydieren mit Bleinitrat giebt es Cuminaldehyd, Siedepunkt 237°, welcher, mit kaltem Permanganat behandelt, in *Cuminsäure*, $C_6H_4\langle^{C_3H_7}_{CO_2H}$, vom Schmelzpunkt 115° übergeht. Die bei 225—229° siedende Flüssigheit enthält demnach Cumylchlorid $C_6H_4\langle^{C_3H_7}_{CH_2Cl}$.

Das aus Cumylalkohol dargestellte Cumylchlorid, welches entweder durch Erhitzen am Rückflufskühler allein oder bei Gegenwart kleiner Mengen von Chlorzink oder Chlorcalcium dargestellt wurde, giebt Chlorwasserstoff ab nnd liefert einen Kohlenwasserstoff, welcher über 360° siedet; man reinigt denselben durch Auflösen in Äther und Fällen mittels Alkohol. Auf diese Weise erhält man einen gelben, amorphen, bei 90° schmelzenden Körper, der seiner Dampfdichte nach die Formel $C_{20}H_{24}$ hat. Er ist wahrscheinlich ein *Diisopropyldihydroanthracen*, $C_3H_7—C_6H_3\langle^{CH_2}_{CH_2}\rangle C_6H_3.C_3H_7$. Das aus Cumol erhaltene Cumylchlorid liefert dasselbe Produkt.

Der neue Kohlenwasserstoff giebt bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure von 1,52 spez. Gew. ein graues, amorphes, in Chloroform lösliches, in Alkohol und Äther unlösliches Dinitroderivat.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Cumylchlorid. Der Vf. benutzte zu seinen Untersuchungen Cumylchlorid aus Cumylalkohol und solches aus Cumol. Mit dem ersten erhielt er eine bei 227° siedende Flüssigkeit von angenehmem, fruchtartigem Geruch, welche aus Cumyläthyläther $C_6H_4\langle^{C_3H_7}_{CH_2.O.C_2H_5}$, besteht. Das letztere liefert gleichfalls diesen Äther, gemischt mit anderen Produkten. Das Reaktionsprodukt spaltet sich durch fraktionierte Destillation in zwei Teile, von denen der eine bei 192°, der andere bei 226 bis 228° siedet. Der erstere ist ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{12}$, wahrscheinlich p-Propylentoluol, $C_6H_4\langle^{C_3H_5}_{CH_3}$, ein höheres Homologes des Styrols. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von stechendem, aromatischem Geruche, welche durch Oxydation mit Permanganat p-Toluylsäure giebt; bei Gegenwart von Chlorcalcium wird es fest und polymerisiert sich. Der zwischen 226 und 228° siedende Anteil besteht zum gröfsten Teile aus *Cumyläthyläther*, aufserdem enthält er einen chlorierten Kohlenwasserstoff, welcher der Einwirkung von alkoholischem Kali widersteht und nicht isoliert werden konnte.

Durch die Einwirkung von Chlor auf Cymol entsteht also nach den obigen Versuchen neben Cumylchlorid ein chloriertes, durch Kali nicht angreifbares Derivat und ein Körper, welcher durch Elimination von HCl einen nichtgesättigten, zur Styrolreihe gehörigen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{12}$, liefert. (Gazz. Chim. Ital. **17**. 277.)

August Scheidel in Mailand, *Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus dem sogenannten Olivil, dem Harz des Olivenbaumes.* (D. P. 33 229). Das Vanillin wird aus dem Harz durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf dasselbe oder auf das aus diesem dargestelte Olivil gebildet.

Man erwärmt das Harz mit Alkali und läfst auf die Masse Kaliumpermanganat einwirken. Nach Übersättigen mit einer Säure wird das gebildete Vanillin entweder mit Äther ausgezogen oder mit Wasserdampf abgetrieben.

Statt des Harzes kann man auch das durch Umkrystallisieren desselben aus Alkohol hergestellte Olivil zur Gewinnung von Vanillin nach demselben Verfahren benutzen. Auch die Acetylverbindung des Olivils, $C_{14}H_{15}O_5.C_2H_3O$, kann zur Bildung von Vanillin verwendet werden, indem man das in Wasser fein zerteilte Acetylolivil mit Permanganat im Verhältnis von 1 : 2,5 bei einer Temperatur von 50—60° unter fortwährendem Umrühren oxydiert. Nach dem Eindampfen mit Soda und Übersättigen mit Säuren wird dann das entstandene Vanillin in bekannter Weise hergestellt. (Chem. Ind. **8**. 322—23.)

L. Balbiano, *Über die Konstitution der Dibromanissäure.* Der Vf. hat die Einwirkung von Salpetersäure auf Dibromanissäure, $C_6H_2Br_2(OCH_3)(CO_2H)$ untersucht, Man setzt auf einmal 5 g Dibromanissäure zu 35—40 g rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 hinzu und erhitzt auf 30—40°; es entwickelt sich Kohlensäure, und alles löst sich zu einer roten Flüssigkeit auf; nach Verlauf von fünf bis sechs Minuten gieſst man die Flüssigkeit in eine grofse Menge kaltes Wasser, wobei sich eine weifse krystallinische Substanz abscheidet, welche man mit Wasser und verdünntem Natriumcarbonat wäscht.

Nach dem Austrocknen im Vakuum über Schwefelsäure krystallisiert man aus siedendem Alkohol um und erhält bei 122,5—123,5° schmelzende Nadeln, welche in kaltem Alkohol und in Äther löslich sind. Diese Substanz ist identisch mit dem von KÖRNER aus dem Dibromnitrophenol von BRUNCK erhaltenen Produkt, welches die Formel

$$C_6H_2(OCH_3)^1Br^2(NO_2)^4Br^6$$

besitzt. Man kann demnach der Dibromanissäure die Formel $C_6H_2(OCH_3)^1Br^2Br^6(COOH)^4$ geben. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 9.)

E. von Meyer, *Einfache Darstellung von Anissäure.* Die künstliche Gewinnung von Anissäure durch Einwirkung von Jodmethyl auf Paraoxybenzoesäure in alkalischer Lösung etc. ist umständlich, auch kostspielig. Der Gedanke liegt nahe, die Darstellung derselben durch Wechselwirkung von basisch-paraoxybenzoesaurem Kali und methylätherschwefelsaurem Kali zu versuchen, gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_4{\overset{OK}{\underset{COOK}{}}} + SO_2{\overset{OCH_3}{\underset{OK}{}}} = C_6H_4{\overset{OCH_3}{\underset{COOK}{}}} + SO_2{\overset{OK}{\underset{OK}{}}}.$$

P. RICHTER (aus Freiberg) hat in dieser Richtung Versuche angestellt.

Das basisch-paraoxybenzoesaure Kali läfst sich leicht durch Erhitzen von salicylsaurem Kali auf 220° bereiten (vgl. OST, Journ. prakt. Chem. **14**. 24), oder man löst Paraoxybenzoesäure in der nötigen Menge Kalilauge auf. Zu der Lösung des Salzes fügt man einen Überschufs von methylätherschwefelsaurem Kali, dampft, zuletzt unter fleifsigem Umrühren, zur Trockne und trägt den Rückstand in verdünnte heifse Salzsäure ein. Der entstehende Niederschlag wird aus Wasser, welchem wenig Alkohol zugesetzt ist, umkrystallisiert. Für den Fall, dafs die Reaktion unvollständig war, empfiehlt es sich, die getrocknete Fällung mit Chloroform zu behandeln, welches die etwa noch vorhandene Paraoxybenzoesäure nicht aufnimmt; den nach Abdestillieren der Chloroformlösung bleibenden Rückstand krystallisiert man, wie oben, um und erhält so chemisch reine Anissäure. Die Ausbeute daran ist gut. (Journ. prakt. Chem. **32**. 429—30. Ende Okt. [August.] Leipzig.)

V. Oliveri, *Einwirkung nitroser Dämpfe auf p-Bromanilinnitrat.* p-Bromanilin, Schmelzpunkt 66,4°, wurde in Nitrat umgewandelt und der Einwirkung nitroser Dämpfe unterworfen, welche man aus Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,39 und Arsenigsäureanhydrid darstellt. Unter diesen Bedingungen bildete sich stets, selbst bei sehr niedriger Temperatur, durch successive Einwirkung von siedendem Wasser *p-Bromnitrophenol.* Wendet man zur Darstellung der nitrosen Dämpfe Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,3? an, so erhält man nur *p-Bromphenol* vom Schmelzpunkt 66°. Hieraus folgt, dafs die mit Salpetersäure von 1,39 dargestellten nitrosen Dämpfe aus Untersalpetersäure NO_2 bestehen, welche das p-Bromanilin nitriert, während bei Anwendung der schwächeren Säure nur salpetrige Säure N_2O_3 entsteht. Die Ansicht von LANGE, dafs zur Darstellung von Salpetrigsäureanhydrid Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,30—1,35 gewonnen werden mufs, findet sich hierdurch indirekt bestätigt. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 459.)

E. von Meyer, *Über ein in käuflichem Phenylhydrazin enthaltenes Produkt.* PFITZINGER hat die Beobachtung gemacht, dafs beim Vermischen von Phenylhydrazin mit Benzol aus der klaren Lösung, zumal nach dem Umrühren derselben, ein krystallinischer Körper ausgeschieden wird. Dafs derselbe ein das Phenylhydrazin verunreinigendes Produkt ist, liegt auf der Hand. Sowohl das von KAHLBAUM bezogene, als das von den Farbwerken zu Höchst in liberalster Weise zur Verfügung gestellte Phenylhydrazin zeigte die Abscheidung obigen Körpers. Derselbe bildet kleine, fettig anzufühlende Blättchen, ist schwefelhaltig, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Benzol; er schmilzt bei 96°. Höchst unbeständig, zersetzt er sich sogar schon durch Liegen an der Luft und läfst sich nicht durch Umkrystallisieren reinigen; wenn eine Lösung desselben in Aceton selbst bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, hinterbleibt ein dunkles, stark nach Phenylmercaptan riechendes Öl. In Natronlauge löst er sich mit blafsroter Farbe; durch Salzsäure wird aus dieser Lösung ein schmutziggrüner Niederschlag gefällt. Im Rohre mit Salzsäure auf 230° erhitzt, spaltet die Verbindung ihren Schwefel zum Teil als Schwefelkohlenstoff ab. Die Zusammensetzung dieses eigentümlichen Nebenproduktes, über welches sich bisher in der chemischen Litteratur keine Angabe findet, ist von PFITZINGER noch nicht sicher ermittelt; derselbe wird seine vollständigeren Beobachtungen später mitteilen. (Journ. pr. Chem. **32**. 430—31. Ende Oktober [August], Leipzig.)

Franz Gumpert, *Zur Kenntnis des isocyansauren Phenyls.* Die Resultate dieser Arbeit sind in der Hauptsache folgende:

Wie aus den primären Alkoholen durch direkte Vereinigung mit isocyansaurem Phenyl Phenylcarbaminsäureäther hervorgehen, so entstehen aus sekundären, sowie tertiären Car-

binolen analoge Verbindungen. Dies wurde erwiesen für Isopropylalkohol, Benzoïn, welches den sekundären Alkoholen anzureihen ist, und Phenol. Treten elektronegative Radikale substituierend in das letztere ein, so nimmt die Reaktionsfähigkeit der Phenolderivate gegenüber dem isocyansauren Phenyl bedeutend ab oder erlischt ganz. o-Nitrophenol giebt nur schwierig und wenig von dem Phenylcarbaminsäurenitrophenyläther; auf Pikrinsäure wirkt isocyansaures Phenyl, selbst unter Druck bei 80°, nicht ein.

Isatin, welches den tertiären Carbinolen an die Seite gestellt werden kann, vereinigt sich ebenfalls mit dem Isocyanat, jedoch scheint hierbei eine ähnliche Umsetzung stattzufinden, wie bei der Bildung des Acetylisatins aus Isatin. Das Produkt aus jenen beiden läfst sich als Carbanilidoisatin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\NCON_{C_6H_5}^{H}\end{matrix}\right\}CO$, dem Acetylisatin analog, auffassen. Mit Alkalien geht dasselbe durch Aufnahme der Elemente eines Moleküls Wasser in Carbanilidoisatinsäure über. Methyl- und Äthylalkohol verwandeln die letztere durch Aufnahme eines Moleküls des betreffenden Alkohols und unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser in eigentümliche Verbindungen: $C_{15}H_{14}N_2O_2$ und $C_{16}H_{16}N_2O_2$, deren Konstitution noch nicht festgestellt worden ist. Wird Carbanilidoisatin mit Ammoniak oder Aminen (Äthylamin, Hydroxylamin, Phenylhydrazin) zusammengebracht, so bilden sich die entsprechenden Amide oder Carbanilidoisatinsäure. Salpetrige Säure verwandelt das Amid der letzteren unter Abspaltung von Kohlensäure und Stickstoff in einen indifferenten Körper; $C_{14}H_{12}N_2O_2$.

Auf Anthranilsäure wirkt das Isocyanat so ein, dafs zwei Moleküle desselben sich mit einem Moleküle der ersteren unter Austritt von Kohlensäure zu Amidobenzoyldiphenylharnstoff vereinigen.

Essigsäureanhydrid liefert mit isocyansaurem Phenyl unter Druck bei 150° Diacetanilid, welches durch Destillation in Acetanilid übergeht.

Chlor und Brom vereinigen sich mit isocyansaurem Phenyl zu leicht zersetzlichen Produkten von der Zusammensetzung: $C_6H_5CON.Cl_2$ und $C_6H_5CON.Br_2$, daneben entstehen noch Substitutionsprodukte, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist.

Durch successive Einwirkung von Fünffachchlorphosphor und Zinkstaub läfst sich isocyansaures Phenyl in Methylanilin umwandeln. (Journ. pr. Chem. **32**. 278—300. Ende Okt. [August]. Leipzig.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Balland, *Über das Vorkommen von Alkaloiden in alten Mehlen.* Wenn man die Umwandlung der Mehle, welche in Säcken aufbewahrt werden, mehrere Jahre hindurch verfolgt, so sieht man nach einer gewissen Zeit immer Spuren, später gröfsere Mengen von Alkaloiden auftreten. Um dieselben deutlich nachzuweisen, erschöpft man in einem Verdrängungsapparat die nicht getrockneten Mehle durch Äther von 62°. Die im Wasserbad abgedampfte ätherische Lösung hinterläfst eine Fettsubstanz: sie ist sauer, verbreitet besonders bei alten Mehlen einen durchdringenden unangenehmen Geruch und besitzt einen sehr scharfen Geschmack. Behandelt man dieses Produkt mit einer sehr kleinen Menge warmen Wassers einige Minuten lang im Wasserbade, kühlt dann durch Wasser ab und dekantiert, so kann man auf Glastafeln sehr leicht die Gegenwart von Alkaloiden durch die bekannten Reagenzien (Kaliumquecksilberjodid, Ferrocyankalium und Eisenchlorid) nachweisen. Die Reaktionen sind schon bei Mehlen, welche 1—$1^1/_2$ Jahre alt sind, deutlich, mit 2—3jährigen Mehlen sind sie sehr hervortretend. Die Extrakte, welche man im letzteren Falle erhält, wirken, wenn man sie mit Mehl und Wasser zu einem Teig formt und Sperlinge damit füttert, nach einigen Stunden tötlich unter allen Symptomen einer Vergiftung. Führt man dieselben Proben mit frischen Mehlen aus, so erhält man durchaus nur negative Resultate. Der Vf. teilt diese Resultate, so unvollkommen sie auch sind, mit, weil sie vielleicht geeignet sind, gewisse Vergiftungserscheinungen zu erklären, die während der letzten Kriege bei dem französischen Militär vorgekommen sind, und die man zum Teil auf den Genufs verdorbenen Brotes zurückgeführt hat. Sie bestätigen die Worte von PARMENTIER, welcher sagt, dafs man die Gefahren, welche durch den Verbrauch alten Mehles verursacht werden können, nicht unterschätzen darf.

Was die Bildung der Alkaloide anbelangt, so führt sie der Vf. auf die Umwandlung des Klebers durch das natürliche Ferment des Getreides zurück. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **12**. 341—42.)

Technische Anhaltspunkte für die Handhabung der Milchkontrolle. Auf Grund stattgehabter Untersuchungen und Beratungen zusammengestellt im kaiserlichen Gesundheitsamte.

A. *Zusammensetzung der Milch.* 1. das Butterfett; 2. die Eiweifskörper; 3. der Milchzucker; 4. die Asche.

B. *Das Verhalten der Milch.* 1. volle Milch; 2. abgerahmte Milch; 3. abnorme Milch; 4. fehlerhafte Milch: a. blaue Milch; b. schleimige und fadenziehende Milch; c. bittere Milch; d. rote Milch; e. Milch von kranken Tieren.

C. *Verfälschungen der Milch.*

D. *Instrumente für die Kontrolle der Marktmilch.* 1. Instrumente zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes; 2. Instrumente zur Fettbestimmung der Milch; 3. Bestimmung der übrigen Bestandteile der Milch.

E. *Schlufsfolgerungen:* 1. Der Verkauf von Milch, welche soweit sauer geworden ist, dafs sie beim Kochen gerinnt, ist nach Möglichkeit zu verhindern; 2. der Verkauf von Biestmilch unter der Bezeichnung Milch ist unstatthaft, da ihre Zusammensetzung wesentlich von derjenigen der Milch abweicht, und da sie vermöge ihres reichlichen Salzgehaltes, vielleicht auch noch aus anderen Ursachen, erfahrungsgemäfs geeignet ist, Verdauungsstörungen, wenigstens bei kleinen Kindern, herbeizuführen. Ebenso ist blaue, schleimige, bittere und rote Milch, überhaupt Milch mit irgend welchen ungewöhnlichen Eigenschaften, sowie Milch von Tieren, welche an schweren Allgemeinerkrankungen leiden, als nicht geeignet für die Ernährung des Menschen zu betrachten; 3. der Zusatz von Konservierungsmitteln, wie Natriumcarbonat, Kreide, Salicylsäure, Borax, Borsäure, zur Milch ist ebenfalls zu verbieten, da diese Substanzen sich im menschlichen Körper nicht indifferent verhalten, und da es, unter Benutzung der konservierenden Wirkung niedriger Temperaturen, leicht gelingt, die Milch ausreichend lange vor Zersetzung zu schützen; 4. Berücksichtigt man die Wichtigkeit des Fettes in seiner Bedeutung als Nährstoff, so leuchtet ein, dafs es nicht gleichgültig ist, ob Milch mit ihrem natürlichen Fettgehalte oder entrahmte Milch genossen wird. Es würde daher erwünscht sein, dafs die Milch im Handel als *volle*, oder als *abgerahmte* feilgehalten werde. Von der Milch im Verkehre würde dann noch zu fordern sein, dafs sie, falls sie nicht die Eigenschaften der vollen Milch besitzt, ausdrücklich als abgerahmte Milch, Magermilch etc. angeboten werde.

Es empfiehlt sich demnach, eine Vorschrift folgenden Inhalts zu erlassen:

Die in den Verkehr kommende, zum menschlichen Genusse bestimmte Handelsmilch mufs, sofern sie nicht durch eine entsprechende Bezeichnung (Magermilch, abgerahmte Milch und dergl.) als minderwertig kenntlich gemacht wird, bei 15° ein spez. Gewicht von 1,029—1,034 haben. Dieselbe darf nicht weniger als 2,4 p. c. Butterfett und 10,9 p. c. Trockenbestandteile enthalten. Sollte in vereinzelten Fällen das spezifische Gewicht nicht innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen liegen, wohl aber der Gehalt an Fett und Trockensubstanz, so soll dies letztere Moment für die Beurteilung der Milch entscheidend sein. Eine Erhöhung der vorstehenden Anforderungen innerhalb der Einzelstaaten wird hierdurch nicht ausgeschlossen. Eine Bestrafung wegen Übertretung dieser Vorschrift tritt nicht ein, wenn der Verkäufer, resp. durch die Stallprobe, nachweist, dafs die geringere Beschaffenheit der Milch in einer nach ihrer Gewinnung von der Kuh vorgenommenen Veränderung ihren Grund hat.

Es folgt die Motivierung dieser Vorschläge.

Anhang. A. Behandlung der Milch vonseiten der Produzenten und Verkäufer. Das Aufbewahren der Milch in Gefäfsen, aus welchen dieselbe fremdartige Substanzen aufnehmen könnte (Gefäfse aus Kupfer, Messing, Blei, Zink, Thongefäfse mit schlecht eingebrannter Bleiglasur etc.) ist unbedingt zu vermeiden. Als Transportgefäfse sollen nur gut gearbeitete Weifsblechgefäfse verwendet werden. Die Räume, in welchen Milch aufbewahrt wird, sollten nicht nur unter allen Umständen aufs sorgfältigste rein gehalten und gelüftet werden, sondern auch von Schlaf- und Krankenzimmern entfernt liegen, und Personen, welche mit den Kranken in Berührung kommen, mit der Milch nichts zu thun haben. Auch durch die Benutzung von unreinem Wasser zum Reinigen der Gefäfse können Ansteckungsstoffe in die Milchgefäfse und die Milch gelangen. Am sichersten reinigt man daher die Milchgefäfse durch alleiniges Ausdämpfen. Zur Sicherung der Beachtung der hier gegebenen Ratschläge wäre es wünschenswert, dafs diese Produktionsverhältnisse, wie die Behandlung und Aufbewahrung der Handelsmilch, durch die Tierärzte, resp. durch andere Organe der öffentlichen Gesundheitspflege überwacht würde.

Es liegt im Interesse der Produzenten und Verkäufer, das gesamte, zum Verkauf bestimmte Milchquantum vor dem Einfüllen in die Transportgefäfse gründlich durchzumischen, so dafs der Inhalt der einzelnen Gefäfse die gleiche Beschaffenheit zeigt.

B. Kontrolle. Ein endgültiges Urteil über die Beschaffenheit der Milch läfst sich an der Verkaufsstelle in der Regel nicht gewinnen. Die Kontrolle der Milch teilt sich daher in eine *vorläufige*, an der Verkaufsstelle auszuführende, und in eine *endgültige*, im wesentlichen im Laboratorium vorzunehmende. In besonderen Fällen tritt noch die Stallprobe hinzu.

1. Vorläufige Kontrolle an der Verkaufsstelle. Von der gröfsten Wichtigkeit ist es, vor der Probenahme den Inhalt des betreffenden Gefäfses auf das allergründlichste zu mischen. Als Probe soll nicht weniger als ein Liter genommen und in eine bereit gehaltene leere und reine Flasche eingefüllt werden. Letztere werde sofort mit einem reinen und unbenutzten Korke verschlossen, versiegelt, ausreichend bezeichnet und sobald als möglich dem Sachverständigen abgeliefert. Bei der Entnahme von Proben sind unter allen Umständen Name und Wohnung des Verkäufers, sowie des Milchproduzenten, resp. des Lieferanten zu notieren. Aufserdem sind Angaben über die Gesamtmenge der Milch, welcher die Probe entstammt, über die Gröfse des betreffenden Viehstapels und über die Melkzeit erwünscht. Die Milch ist auf äufseres Ansehen, Färbung, Geruch und Geschmack zu prüfen, damit eventuell Milch von auffälligem Verhalten zur näheren Untersuchung herangezogen werden kann. Neben der Berücksichtigung der zunächst in die Sinne fallenden Eigenschaften der Milch ist zur vorläufigen Prüfung derselben vorzugsweise die Bestimmung des spezifischen Gewichtes verwendbar. Zur Ermittelung desselben bedient man sich des Laktodensimeters, wobei jedoch nicht aufser acht zu lassen ist, dafs dasselbe für den Fall einer gleichzeitigen Abrahmung und Verwässerung den gewünschten Aufschlufs versagen kann.

Als Laktodensimeter sollen Skalenaräometer gebraucht werden, welche das auf Wasser von 15° C. bezogene spezifische Gewicht der Milch erkennen lassen. Die einzelnen Skalenteile werden passend *Grade* genannt. Unter einem Grad versteht man die Tausendstel des spezifischen Gewichtes, so zwar, dafs ein spez. Gewicht von 1,029 durch 29 Grade ausgedrückt wird. Es empfiehlt sich, Aräometer zu benutzen, auf deren Skala diese Grade von 26—37° aufgetragen sind. Jeder Grad soll wenigstens 5 mm lang und in fünf gleiche Teile geteilt sein, so dafs das Ablesen von Zehnteln eines Grades möglich wird. Da für die Beurteilung der Milch dasjenige spezifische Gewicht mafsgebend ist, welches dieselbe bei 15° C. besitzt, so ist für die Feststellung des spezifischen Gewichtes die Beobachtung der Temperatur der Milch nach Celsius und die Reduktion der bei der gefundenen Temperatur abgelesenen Gradzahl auf 15° C. vermittels einer für das Instrument gültigen Reduktionstabelle erforderlich. Da die Ausdehnung der Milch bei gleichem spezifischen Gewicht je nach der Zusammensetzung derselben verschieden ist, so kann die vermittels der Reduktionstabellen erreichbare Genauigkeit keine absolute sein. Die hierdurch bedingten Fehler werden um so gröfser, je weiter sich die Temperatur der Milch, bei welcher das spezifische Gewicht genommen wird, von 15° C. entfernt. Sollen Fehler über 0,5° vermieden werden, so darf man die Beobachtung nur bei Temperaturen unter 25° anstellen. Um die gröfstmöglichste Genauigkeit der Ablesung zu erreichen, ist es nötig, das Aräometer mindestens zwei Minuten lang in der Milch schwimmend zu halten. Zu berücksichtigen ist ferner, dafs frisch gemolkene Milch bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes Zahlen liefert, welche um 0,5—1,0° kleiner sind, als diejenigen, welche in derselben Milch nach längerem Stehen (zuweilen schon nach drei Stunden) beobachtet werden (Recknagel, **83.** 716). Für den Dienst an der Verkaufsstelle eignet sich das von Recknagel konstruierte Laktodensimeter aus Hartgummi (Ebonit) aus verschiedenen Gründen: es zeichnet sich durch grofse Haltbarkeit aus, ermöglicht ein sehr genaues Ablesen der Grade und führt vermöge des hohen Ausdehnungskoeffizienten des Ebonits die notwendig werdenden Reduktionen auf ein sehr geringes Mafs zurück, so dafs etwaige Fehler in der Temperatur weniger ins Gewicht fallen. Es dürfen nur auf ihre Richtigkeit geprüfte Aräometer in Gebrauch genommen werden, auch ist est nötig, die Richtigkeit der geprüften Instrumente periodisch zu revidieren. Laktodensimeter mit willkürlicher Skala sind durchaus zu verwerfen. Der Milchverkäufer ist womöglich zu veranlassen, dafs er den Inhalt der von ihm geführten Milchgefäfse durch eine deutliche, nicht abnehmbare Aufschrift kennzeichne. Zeigt der Inhalt eines Gefäfses, welcher als Vollmilch erklärt ist, weniger als 30°, oder mehr als 33°, so liegt für den mit der Marktkontrolle Betrauten Veranlassung vor, eine Probe zu nehmen.

2. Endgültige Kontrolle im Laboratorium. Dem Sachverständigen wird das Urteil über die Beschaffenheit der Milch wesentlich dadurch erleichtert werden, dafs er sich mit der Zeit ein möglichst ausgiebiges statistisches Material über die Qualität der Milch innerhalb seines Bezirkes zu verschaffen sucht. Seine Arbeit bei der Prüfung hätte sich zu erstrecken: 1. auf die Wiederholung der an der Verkaufsstelle vorgenommenen Bestimmung des spezifischen Gewichtes; 2. auf die Feststellung der Reaktion der Milch; 3. auf die Bestimmung des prozentischen Fettgehaltes; 4. auf die Bestimmung des prozentischen Trockensubstanzgehaltes. Die Fettbestimmung ist in zweifelhaften Fällen stets auf gewichtsanalytischem Wege vorzunehmen. Unter Umständen kann die Bestimmung des Mengenverhältnisses zwischen den Eiweifskörpern und dem Fette für die Beurteilung der Milch von Wert sein.

Die Qualität der Magermilch läfst sich mit Sicherheit nur auf Grund der Bestimmung

des Trockensubstanzgehaltes beurteilen. Jedoch ist es nötig, nebenbei noch das spez. Gewicht, den Fettgehalt und die Reaktion festzustellen. Im höchsten Grade wünschenswert ist es, dafs die mit der Kontrolle der Milch an der Verkaufsstelle betrauten Personen von den Sachverständigen nicht nur ausreichend instruiert, sondern auch fortwährend sorgfältig überwacht werden.

3. Stallprobe. Unter der Stallprobe wird eine Probe der durch vollständiges Ausmelken und Durchmischen gewonnenen Milch aller derjenigen Kühe verstanden, welche zur Gewinnung von Handelsmilch dienten, als die beanstandete Milch gemolken wurde. Dieselbe mufs spätestens innerhalb dreier Tage und zu der gleichen Tageszeit entnommen werden, zu welcher die beanstandete Milch gemolken wurde. Der Entlastungsbeweis der Stallprobe soll namentlich als mifslungen gelten: a. wenn seit dem Melken der beanstandeten Probe nachweislich zu einer Fütterungsmethode übergegangen worden ist, welche notorisch eine Verschlechterung der Milch zur Folge hat, b. wenn zwischen der beanstandeten und der aus dem Stalle genommenen Probe Differenzen in der Weise sich ergeben, dafs das spez. Gewicht der Stallprobe um 2° von demjenigen der beanstandeten Probe abweicht, und dafs der Fettgehalt der Stallprobe um mehr als 0,3 p. c., die Trockensubstanz derselben um mehr als 1 p. c., höher gefunden wird, als in der beanstandeten Probe. In zweifelhaften Fällen ist die Stallprobe wiederholt auszuführen. (Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamte. **1.** (1885.) 24—45.)

Hermann Kunz, *Über einige neue Bestandteile der Atropa Belladonna.* Neben den eigentlichen Belladonna- und Hyoscyamusalkaloïden findet sich das in Wasser lösliche Bilineurin oder Cholin, $C_5H_{15}NO_2$, sowohl in der Belladonna, als im Hyoscyamus vor. Die Menge des ersteren beträgt für Extractum Belladonnae ca. 1,8 p. c., für Extractum Hyoscyami ca. 0,5 p. c.; die des letzteren für Extr. Belladonnae ca. 1,0 p. c., für Extr. Hyoscyami ca. 0,3 p. c. Die in alkalischen Lösungen des Extractum Belladonnae auftretende Fluoreszenz wird durch die in allen Teilen der genannten Pflanze sich findende *Chrysatropasäure*, $C_{12}H_{10}O_5$, bedingt. Neben der letzteren kommt noch in geringer Menge *Leukatropasäure*, $C_{17}H_{32}O_5$ vor. Im aus Kraut bereiteten Belladonnaextrakt tritt normale Bernsteinsäure bis zu 0,6 p. c. auf. (Arch. Pharm. [3.] **23.** 721—35. Oktober. Leipzig, Pharmakologisches Institut.)

C. Krieger, *Über westafrikanische Drogen des Dahomeygebietes, von deutscher Faktorei im Frühjahr 1885 importiert. Mamona*, oder in der Landessprache Dabaza-cu, ist eine Bohne, welche einen medizinischen Wert haben soll. Drei von diesen Bohnen genossen, werden eine stark abführende Wirkung hervorbringen, und wird dieselbe auch lediglich zu diesem Zwecke von den Eingeborenen benutzt. Das Öl, welches sehr reichhaltig in diesen Bohnen enthalten, soll dem Ricinusöl gleichkommen. Die Blätter des Baumes werden in Wasser gelegt und hiermit Waschungen vorgenommen, deren Wirkung eine sehr wohlthuende sein soll. Circa 53 p. c. Öl, verseifbar, ähnlich dem Cocosnufsöl, wird auch äufserlich von den Schwarzen gegen Rheuma angewandt.

Bessican-cu, sogenannter Negerkaffee, wächst auf einem Strauche, dessen Wurzeln ebenfalls benutzt sehr beruhigende Wirkung ausüben. Linsenfrucht, enthält Theïn.

Aiommeh ist ein in der Medizin zu verwendendes Pflanzenfett. Die Leute gebrauchen es zum Einnehmen und Einreiben gegen Verrenkungen, Geschwülste, Katarrhe. Aiommeh ist das Fett der Dacaza-cu, innerlich abführend.

Esso-cu, kleine, rautenartige Büschel, auf Bäumen wachsend, von tanninartigem Geruche, nicht giftig, Gebrauch noch unbekannt.

Agbana-ké, oder Agbana, sowie Boacho, sind Heilmittel der Schwarzen gegen Dysenterie.

Ecke, dient den Schwarzen als Mittel gegen Verdauungsbeschwerden. Ecke löst Eiweifs auf.

Njimo, Medikament, man weifs noch nicht für welche Fälle, aber sehr angesehen. In Alkohol ausgezogen, Salmiakgeist, heliotropartiger Geruch; in Wasser ausgezogen, verdampft, gelbbrauner, bitterschmeckender Balsam, ähnlich dem Perubalsam. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Strafsburg. 1885. 188—89. Coblenz.)

F. A. Kehrer, *Zur Differentialdiagnose der verschiedenen Spaltpilzarten.* Durch die ausgezeichneten Forschungen von PASTEUR, KLEBS und vor allen R. KOCH haben wir die Methoden gelernt, aus Gemischen von Spaltpilzen die komponierenden Arten oder doch gewisse Entwicklungsstufen verschiedener Spezies rein zu züchten. Auf gut gedüngtem, festem Nährboden säen wir das fast homöopathisch verdünnte Pilzmaterial aus, isolieren die Abkömmlinge der einzelnen Keime und züchten dieselben durch viele Generationen weiter.

Der Mittel zur Unterscheidung von Reinkulturen giebt es verschiedene. Form, Gröfse und Gruppierung der Individuen, Aussehen und Wachstumsweise der Kolonien auf be-

stimmten Nährböden, Veränderung des Formenkreises einer Art durch Wechseln der Substratmischung, physikalische und chemische Veränderungen des toten Nährbodens und Bildung gewisser Spaltungsprodukte, Wirkung auf Säfte, Gewebe und die Gesamtkörper lebender Pflanzen und Tiere, tötliche Temperaturgrade und tötliche Gaben verschiedener Antiseptika, all diese Dinge hat man zur Charakterisierung und Trennung der Spezies herangezogen. Und doch wird jeder, der sich mit Pilzuntersuchungen beschäftigt, das Bedürfnis weiterer Trennungsmittel ähnlich aussehender Kolonien, mikroskopisch gleicher Formen, zumal der Kokken, gewifs öfters lebhaft empfunden haben.

Zur Erkennung und Unterscheidung der Arten scheint die Methode der chemischen Trennung, das Studium des Reaktionswachstumes, von Wert. Sie besteht in systematischer Züchtung der vorher rein kultivierten Pilze auf mageren Gallertböden, denen bestimmte chemische Reagenzien zugesetzt sind und Vergleichung des Wachstumes der in gleichen Medien sich entwickelnden Kolonien.

Das Verfahren ist folgendes: Man bereitet sich eine gröfsere Menge 1—1,5 prozentiger Agarlösung, filtriert dieselbe mehrmals heifs durch dasselbe Doppelfilter von sogen. Finette und kocht das Filtrat bis zur Sterilisation. Dann versetzt man etwa 100—200 ccm Agarlösung mit einem bestimmten Reagens (Traubenzucker, Dextrin, Chlornatrium u. s. w.) in etwa 0,25 prozentiger Menge, kocht nochmals bis zur Sterilisation und verteilt die Flüssigkeit gleichmäfsig in 12, 20 oder mehr Reagensgläser, läfst sie erkalten und überträgt dann in jedes Glas einen anderen rein gezüchteten Pilz mittels des Platindrahtes. Die Impfung mufs überall gleichmäfsig, etwa in Form mehrerer aufgesetzten Punkte oder Stiche geschehen. Dann wird ein weiteres Quantum Agarlösung mit einem anderen Reagens versetzt, in eine zweite Reihe von Gläsern verteilt, geimpft u. s. f., bis 12, 20 und mehr Gläserreihen beschickt sind. Zum Vergleiche versieht man andere Gläser mit Fleischpepton-Agar, Urin- oder Placentardekokt-Agar und dergleichen fetten Substraten, und impft die rein gezüchteten Pilze auch in diese. Bei der Aufstellung der Gläser (in Zinkblechgestelle mit durchlöcherten horizontalen Doppelplatten) ist darauf zu sehen, dafs die zu vergleichenden Kulturen in eine Reihe kommen.

Nach Verlauf von Tagen, bei Zimmertemperatur von Wochen, sehen wir nun das Impftröpfchen in einem Glase unverändert oder gar atrophiert, in einem anderen zu einer kreisförmigen, scharfwandigen Scheibe ausgewachsen, oder eine ganze Gruppe kleiner Punkte oder Scheibchen an der Impfstelle entwickelt, oder es bildet der Impfstoff einen gewölbten Kern, umschlossen von einem dünnen oder dicken, ebenen, punktierten, gefalteten oder gestreiften, mit einfacher Kreiskontur abschliefsenden oder mit Randkerbungen versehenem Hofe. Andere Kolonien erscheinen als dendritisch verästelte, gelappte Platten. Oder es legt sich ein zarter Belag über die Oberfläche. Andere Male entsteht um den Impfstoff ein Flüssigkeitstropfen, oder es erweicht die Gallerte, einzelne Pilzgruppen schmelzen förmliche Bohrlöcher in die Tiefe, an deren Grunde sie dann, wie Steinchen in erwärmtem Gletschereis, liegen. Dazu kommen noch charakteristische Färbungen der Kolonien oder der Gallerte, kurz, eine solche Menge von Unterschieden, dafs man bald erkennt, ob zwei Reinkulturen, die sich vielleicht in bezug auf Gröfse und Form der Individuen, sowie der Wachstumsweise der ganzen Kolonien sehr ähnelten, derselben oder einer anderen Spezies angehören.

Hatte man zufällig nur eine scheinbare Reinkultur vor sich, so wachsen die einzelnen Arten in einem bestimmten Substrat oft so auseinander, dafs man dadurch auf die Unreinheit des Materials aufmerksam gemacht und veranlafst wird, durch Abnahme des Saatmaterials von verschiedenen Stellen der Kolonien wirkliche Reinzuchten herzustellen.

Das Prinzip dieser Methode ist längst bekannt. Jede Spezies hat ihre besonderen biologischen Wahlverwandtschaften, sie nimmt gewisse chemische Körper in sich auf, benutzt sie vielleicht zum Aufbau ihrer Zellenleiber, andere nimmt sie nicht auf, von noch anderen wird sie verändert, getötet oder gar gelöst. Es handelt sich also beim Reaktionswachstum um die verschiedenen Spezies-Idiosynkrasien.

Oben wurde betont, dafs ein mageres Substrat benutzt werden solle, statt des bei Reinkulturen verwendeten fetten, gut gedüngten Bodens, der verschiedene Nährsalze und organische Verbindungen enthält, also allen etwas bietet. Der Grund ist der, dafs die Wirkung des Reagens reiner hervortritt in mageren, als in fetten Gemischen, mit dessen Bestandteilen jenes vielfache Verbindungen eingeht, in denen es Trübung erzeugt u. s. w. Auch kleine Mengen (etwa 0,25 p. c.) der Reagenzien sind nötig. Denn dasselbe Mittel, welches in kleinen Dosen das Wachstum befördert oder doch zuläfst, wirkt in gröfseren Dosen hemmend.

Als Reagenzien können natürlich die verschiedensten anorganischen und organischen Verbindungen dienen. Versucht hat der Vf. vorläufig nur mehrere Kohlenhydrate und organische und anorganische Alkalisalze, sowie einige Metallsalze, wird aber in der Folge

noch weitere Agenzien, insbesondere im Tierkörper vorkommende organische Verbindungen benutzen.

Wie der Chemiker für jedes Element und jede Verbindung zu deren Charakterisierung die „Reaktionen" feststellt, d. h. die durch bestimmte Reagenzien entstehenden Veränderungen in der Grundsubstanz, so müssen auch wir mit den Pilzen verfahren. Nur treten unsere Wachstumsreaktionen nicht sofort, sondern erst nach Tagen und Wochen hervor. Mit ihrer Hilfe gewinnen wir sichere Erkennungs- und Unterscheidungsmittel, und wenn erst alle Spaltpilze bestimmter Form in bezug auf ihr Verhalten gegen eine Reihe von Reagenzien geprüft sein werden, können wir die Pilzspezies ebenso sicher diagnostizieren, wie der Chemiker die Bestandteile eines Gemisches mittels der qualitativen Analyse.

Aus besonders charakteristischen Reaktionen oder Zersetzungsprodukten wird Vf. vielfach Motive zur Wahl der Speziesnamen gewinnen, damit aber über die unerquickliche numerische Terminologie hinauskommen.

Endlich kann Vf. die Erfahrungen über besonders üppiges Wachstum in gewissen Reagenzien benutzen zur Zusammensetzung des besten Kulturbodens für die einzelne Art. Auf Grund dieser Kenntnis lassen sich dann leicht Massenkulturen ausführen; solche sind aber nötig für die Chemiker, welche die von den einzelnen Arten in bestimmten Kulturböden erzeugten Spaltungsprodukte untersuchen. (Med. Centralbl. **23.** 721—24. 10. Oktober. Heidelberg.)

Niederstadt, *Untersuchung einiger Tabakblätter.* Der Vf. hat in acht verschiedenen Tabakssorten das Ammoniak, das Fett und die Salpetersäure bestimmt und die Asche analysiert. (L. V. St. **32.** 193—95.)

A. von Planta, *Über die chemische Zusammensetzung des Blütenstaubes der gemeinen Kiefer (Pinus sylvestris).* (L. V. St. **32.** 215—30. Zürich.)

7. Analytische Chemie.

Charles L. Bloxam, *Nachweis von Eisen, Aluminium, Chrom, Mangan, Kobalt, Nickel, Calcium und Magnesium (als Phosphate) in dem Ammoniakniederschlage.* In dem systematischen Gang der qualitativen Analyse ist es gebräuchlich, nach dem Abfiltrieren des Schwefelwasserstoffniederschlages, in dem Filtrat das Eisen durch Salpetersäure zu oxydieren und nach dem Zusatz von Chlorammonium mit Ammoniak zu fällen. Der Niederschlag wird enthalten alles Fe_2O_3, Al_2O_3 und Cr_2O_3, ferner die Phosphate der alkalischen Erden und geringe Mengen von Mn, Co und Ni, welche hauptsächlich durch das Fe_2O_3 mit niedergerissen werden. Einige Analytiker empfehlen einen Zusatz von Schwefelammonium, ohne zuvor den Ammoniakniederschlag zu filtrieren, um alles Mn, Co, Ni und Zn in denselben Niederschlag zu bringen. Hiergegen lassen sich mehrere Einwürfe erheben. Der Vf. wendet die von ihm im vorigen Jahre gefundene Trennung des Mangans von Eisen als Phosphat aus essigsaurer Lösung für den Zweck der Untersuchung des obigen Niederschlages an.

Wird eine Lösung, welche Cr_2O_3 enthält, mit Ammoniumacetat und Essigsäure versetzt, so giebt sie mit Natriumphosphat keinen bleibenden Niederschlag, solange letzteres nicht in genügender Menge zugesetzt wird, um alle Essigsäure zu neutralisieren; verdünnt man aber die Lösung und kocht sie, so wird alles Chrom als hellgrünes Phosphat gefällt. Ist Eisenoxyd zugegen, so reifst das Ferriphosphat viel Chrom mit nieder, wodurch der Niederschlag, der sonst weifs ist, eine schmutziggrüne Färbung annimmt. Übertrifft die Menge des Eisens die des Chroms um das Zehnfache, so wird letzteres zusammen mit dem Ferriphosphat vollständig ausgefällt. Mangan, Kobalt und Nickel werden durch Natriumphosphat aus essigsaurer Lösung selbst beim Sieden nicht niedergeschlagen; setzt man überschüssiges Ammoniak zu und kocht, so fällt alles Mangan als Ammoniumphosphat, welches zufällig durch etwas Kobalt verunreinigt sein kann, doch gilt als Regel, dafs alles Kobalt und Nickel in der ammoniakalischen Lösung bleibt. Sind Calcium und Magnesium zugleich mit Eisen und Chrom zugegen, so bewirkt der Zusatz von Ammoniakacetat einen Niederschlag von Ferriphosphat und Chromiphosphat, welche mitunter etwas Manganophosphat mit niederreifsen. Folgender Gang kann für die Analyse des genannten Ammoniakniederschlages angewendet werden.

A. Man löse den Niederschlag in möglichst wenig verdünnter Salzsäure auf dem Filter, setze überschüssiges Kali zu, koche und filtriere; der Niederschlag (I) wird nach dem Auswaschen nach B untersucht. Das Filtrat versetze man mit überschüssiger Essigsäure, filtriere von dem hierdurch entstandenen Niederschlag (Aluminiumphosphat) ab,

versetze das Filtrat mit überschüssigem Ammoniak, filtriere wieder von der abgeschiedenen Thonerde und setze zu dem Filtrat eine Mischung von Magnesiumsulfat, Chlorammonium und Ammoniak, um Phosphorsäure zu entdecken.

B. Man löse den Niederschlag (I) in möglichst wenig Salzsäure, koche, um etwaiges Chlor (bei Gegenwart von Mangan) zu vertreiben und kühle ab. Dann setze man Ammoniumacetat (dargestellt durch Mischen von Ammoniak mit überschüssiger Essigsäure) so lange hinzu, als noch eine Veränderung zu bemerken ist. Entsteht nur ein geringer Niederschlag, so gehe man, ohne zu filtrieren, zu C über. Ist der Niederschlag beträchtlich, so filtriere man ihn ab, wasche ihn aus und prüfe ihn (II) nach F.

C. Das Filtrat versetze man mit Natriumphosphat. Entsteht nur ein geringer Niederschlag, so gehe man, ohne zu filtrieren, zu D über. Ist der Niederschlag bedeutend, so filtriere man ihn ab, wasche ihn aus und prüfe ihn (III) nach H.

D. Man koche das Filtrat einige Minuten lang. Entsteht der Niederschlag, so ist derselbe in der Regel hellgrünes Chromphosphat; war aber der Niederschlag (III) nicht abfiltriert, so kann auch etwas Eisen darin sein, welches man nach H nachweist.

E. Zu dem Filtrat von dem nach D erzeugten Niederschlag setze man überschüssiges Ammoniak und koche einige Minuten, filtriere von einem etwaigen Niederschlag (IV) ab, wasche diesen aus und prüfe ihn nach I. Zu dem Filtrat setze man Schwefelammonium, koche und prüfe den schwarzen Niederschlag auf Kobalt und Nickel nach Liebig's Cyankaliummethode.

F. Man löse den Niederschlag (II) in wenig Salzsäure, setze überschüssiges Natriumcarbonat hinzu, koche, wasche den Niederschlag aus und prüfe ihn nach G. Zu dem Filtrat setze man überschüssige Essigsäure und einen Tropfen Eisenchlorid, um Phosphorsäure zu entdecken.

G. Der durch Kochen mit Natriumcarbonat entstandene Niederschlg wird durch das Filter in ein kleines Becherglas oder eine kleine Schale gespritzt, mit zwei oder drei Tropfen Natriumcarbonat und einer beträchtlichen Menge Wasser versetzt; die Mischung wird dann gekocht und filtriert. Das Eisenoxyd bleibt auf dem Filter, während das Chrom als Natriumchromat gelöst und an der hellgelben Farbe der Lösung, sowie an dem gelben Niederschlag, der auf Zusatz von Essigsäure und Bleiacetat entsteht, erkannt wird.

H. Die nach C und D entstandenen Niederschläge können zusammen nach F geprüft werden, unter Weglassung der Probe auf Phosphorsäure.

I. Man löse den Niederschlag (IV) in Salzsäure, setze Ammoniumacetat und eine hinreichende Menge Eisenchlorid hinzu, so dafs eine blafsrote Färbung entsteht. Dann koche man, filtriere den Niederschlag (Ferriphosphat) ab, versetze das Filtrat mit Ammoniak in geringem Überschufs, füge eine beträchtliche Menge Bromwasser hinzu, koche und filtriere, das Filtrat prüfe man nach den bekannten Methoden auf Calcium, Barium, Strontium und Magnesium, welche in dem ursprünglichen Niederschlage als Phosphate enthalten sein konnten. Ein etwaiger schwarzer Niederschlag, der durch Brom entsteht, ist wahrscheinlich MnO_2, er kann aber auch Co_2O_3 enthalten. Man löse ihn in Salzsäure, koche, setzt überschüssiges Ammoniumcarbonat hinzu und kocht wieder; $MnCo_3$ wird gefällt und kann mit dem Lötrohr geprüft werden; Cobalt giebt dem Filtrat eine rötliche Farbe.

Dieser analytische Prozefs ist einfacher auszuführen, als zu beschreiben. Durch die Färbung der verschiedenen Niederschläge und Flüssigkeiten erhält man bereits manchen Aufschlufs, so dafs manche Probe unterbleiben kann. So wird Eisen, wenn es nicht in sehr kleinen Mengen vorhanden ist, durch die rote Färbung des Ferriacetats in B angezeigt. Chrom erteilt der Lösung von Niederschlag (III) in Salzsäure in der Kälte eine grüne Färbung, selbst wenn Eisen in hundertmal gröfserer Menge vorhanden ist. Übrigens wird Chrom schon durch die hellgrüne Färbung des nach D erzeugten Niederschlages erkannt. Kobalt ist durch die rötliche Färbung der ammoniakalischen Lösung in E angezeigt und, wenn Calciumphosphat vorhanden ist, durch die violette Färbung des Niederschlages.

War Nickel zugleich mit Eisen und Kobalt zugegen, so reifst der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag von Ferrihydrat immer mehr Kobalt nieder, als Nickel, was sich aus der gröfseren Oxydationsfähigkeit des ersteren erklärt. Dieses verschiedene Verhalten kann zu einer rohen Methode des Nachweises von Nickel bei Gegenwart von Kobalt dienen. Eine Lösung, welche 0,005 g Nickel und 0,05 g Kobalt enthielt, wurde mit einer Lösung von 0,887 g Ferrisalz (ungefähr 19 Atome Eisen auf 1 Atom Kobalt) gemischt und durch Ammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium gefällt. Das Filtrat, mit Schwefelammonium versetzt und gekocht, gab einen Niederschlag, welcher fast aus reinem NiS bestand und nur eine Spur von Kobalt enthielt, die durch das Lötrohr nachgewiesen werden konnte.

Wenn Chrom von Eisen durch Oxydation mit Bromwasser getrennt werden sollen, so ist es nötig, das Chromiphosphat durch Sieden mit Natriumcarbonat zu zersetzen und zu filtrieren, weil ein Überschufs von Carbonat die Einwirkung des Broms verhindert. Eine Mischung von Kaliumeisencyanid und Kali, wenn sie mit dem gefällten Chromphosphat gekocht wird, verwandelt letzteres leicht in Kaliumchromat, doch hindert die Gegenwart von Ferro- und Ferricyanid in der Lösung die Auffindung geringer Mengen von Chrom. Um eine grofse Menge Chrom von einer kleinen Menge Eisen zu trennen, ist diese Methode der Behandlung mit Brom vorzuziehen. (Chem. N. **32**. 109—10. 4. Sept.)

Kleine Mitteilungen.

Über Glasuren und Glasflüsse, von F. FISCHER. Von Glasflüssen unterscheidet man Grubenschmelz (champ élevé) und Zellenschmelz (émail cloisonné), ersterer dadurch hergestellt, dafs man in Metalle Vertiefungen eingräbt und diese mit bunten Glasflüssen füllt, letzterer durch Auflöten feiner Streifen von Bronce oder Silber auf Kupferblech, Füllen der entstandenen Zellen mit Glasflüssen, Einschmelzen und Abschleifen derselben. Das feldspatreichere Segerporzellan aus der Berliner Porzellanmanufaktur wird bei 15—1600° C. glattgebrannt, während Hartporzellan 1800—2000° C. erfordert. Infolge dessen hat man für ersteres eine gröfsere Farbenreihe, und die Ausschmückung mit dick aufliegenden farbigen Emaillen ist insofern vervollkommnet worden, als die Brenntemperatur derselben auf diejenige der Muffelfarben herabgesetzt worden ist. Das bisher nur in einigen Fabriken von Nanking hergestellte chinesische Rot wird von SEGER von grofser Schönheit hervorgebracht. Mit Majolika bezeichnet man jetzt alle farbigglasierten Thonwaren, soweit sie nicht Porzellan sind, teils Steingut, meist aber Irdengeschirr mit grobem Scherben und durchsichtiger Glasur, wegen geringer Festigkeit von plumperen Formen und leichter zerbrechlich als Porzellan. (Ztschr. d. Ver. deutscher Ingenieure 1885. 578; B.- u. H.-Ztg. **44**. 465.)

Inhalt: Balbiano, L., Fluorverb. des Kupfers 931; Konstitution der Dibromanissäure 935. — Balland, Alkaloide in alten Mehlen 937. — Bloxam, Ch. L., Nachw. von Eisen, Aluminium, Chrom, Mangan, Kobalt, Nickel, Calcium und Magnesium im Ammoniakniederschlag 942. — Brauner, B., Chemie der Ceritmetalle 934. — Cavazzi, A., Einw. von Phosphorwasserstoff auf Wismuttrichlorid 932; Neue Wismutverbindungen 932. — Diehl, W., Reines Mangan metall 931. — Engel, R., Verb. des neutralen Magnesiumcarbonats mit Kaliumdicarbonat 933. — Errera, G., Einw. von Chlor auf Camphercymol 935. — Fischer, F., Glasuren und Glasflüsse 944. — Gubbe, O., Monographie des Strontiums 933. — Gumpert, F., Isocyansaures Phenyl 936. — Kaiserliches Gesundheitsamt, Technische Anhaltspunkte für die Handhabung der Milchkontrolle 937. — Kehrer, F. A., Differentialdiagnose der verschiedenen Spaltpilzarten 940. — Krieger, C., Westafrikanische Drogen des Dahomeygebietes 940. — Kunz, H., Neue Bestandteile der Atropa Belladonna 940. — v. Meyer, E., Einfache Darst. der Anissäure 936; Produkt im käuflichen Phenylhydrazin 936. — Mulder, E., Additionsprodukt des normalen Äthylcyanurats mit Cyanbromid 934. — Niederstadt, Unters. von Tabaksblättern 942. — Oliveri, V., Einw. nitroser Dämpfe auf p-Bromanilinnitrat 936. — Piccini, A., Neue Reihe von Titanverbindungen 932. — v. Planta, A., Chemische Zusammens. des Blütenstaubes der gemeinen Kiefer 942. — Ramsay, W. und J. T. Cundall, Nichtexistenz des Salpetrigsäureanhydrids in gasförmigem Zustande 933. — Scheidel, A., Darst. von Vanillin 935. — Schneider, R., Verhalten des Cyansilbers zum Schwefelchlorür 934. — Schulze, R., Heiz- und drehbarer Objekttisch 929. — Scurati-Manzoni, G., Einw. von Zinksulfit und Chromsulfit auf Manganhydrat 931. — Wroblewski, S. v., Verb. der flüssigen atmosphärischen Luft 933.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 10 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Hierzu eine litterarische Beilage von **Theodor Fischer** in Kassel.

№ 51. **Chemisches** 23. Dezember 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Max Seidel, *Über die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Phenyl- und Diphenylsulfoharnstoff.* Chlorkohlensäureäther wirkt auf die Harnstoffe in der Weise ein, daſs ein Amidwasserstoffatom derselben durch „Carboxäthyl" substituiert wird, und die Äther der sogenannten Allophansäure entstehen. Um zu prüfen, ob die Abkömmlinge des Sulfoharnstoffes durch obiges Agens in analoger Weise verändert werden, hat Vf. auf Veranlassung von E. v. MEYER die in Folgendem mitgeteilten Versuche angestellt.

I. *Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Diphenylsulfoharnstoff.* Das hierbei erhaltene Produkt ist Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff oder geschwefelter Diphenylallophansäureäther, welcher nach der Gleichung:

$$CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + CO\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases} = CS\begin{cases}NCOOC_2H_5.C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + HCl$$

entsteht. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, bildet weiſse Krystalle, welche bei 95° schmelzen. Er giebt eine Verbindung mit Silbernitrat und wird von Kali und Natron unter Abspaltung von Carboxäthyl wieder in Diphenylsulfoharnstoff umgewandelt.

Mit wässerigem Ammoniak erhitzt, giebt er nicht, analog dem Allophansäureäther, ein geschwefeltes Diphenylbiuret, sondern es tritt eine tiefergehende Zersetzung ein, indem Carboxäthyl mit Phenyl austritt und Phenylthioharnstoff resultiert nach der Gleichung:

$$CS\begin{cases}N.COOC_2H_5.C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + NH_3 = CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NH_2\end{cases} + NHC_6H_5.COOC_2H_5.$$

Mit Anilin wurde Diphenylsulfoharnstoff regeneriert.

Wirkt Ammoniak bei Gegenwart von Quecksilberoxyd auf Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff ein, so entsteht eine Quecksilberoxydverbindung von der Zusammensetzung $\left(CO\begin{cases}NCOOC_2H_5.C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}\right)_2 . HgO$. Auf analoge Weise erhält man durch Einwirkung von Bleioxyd die entsprechende PbO-Verbindung.

Mit trocknem Salzsäuregas endlich zersetzt sich der Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff beim Erwärmen so, daſs Kohlensäure und Äthylchlorid entweichen, während Diphenylsulfoharnstoff und Phenylsenföl gebildet werden. Schwefelsäure wirkt ähnlich.

II. *Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Phenylsulfoharnstoff.* Diese Reaktion erfolgt unter Bildung von Carboxäthylphenylsulfoharnstoff nach der Gleichung:

$$CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NH_2\end{cases} + CO\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases} = CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHCOOC_2H_5\end{cases} + HCl.$$

Letzterer giebt mit Acetylchlorid unter Verdrängung des Carboxäthyls, Acetylphenyl-

sulfoharnstoff $CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_2H_5O\end{cases}$, welcher mit Chlorkohlensäureäther behandelt, in *Isocarbaäthylphenylsulfoharnstoff*, $CS\begin{cases}N.COOC_2H_5.C_6H_5\\NH_2\end{cases}$ übergeht.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs die geschwefelten Carboxäthylharnstoffe sich in ihrem chemischen Verhalten von den analog zusammengesetzten Abkömmlingen des Allophansäureäthers unverkennbar unterscheiden.

Während die letzteren durch Behandeln mit Ammoniak und Aminen mit Leichtigkeit in Abkömmlinge des Biurets übergeführt werden können, gelingt dies bei den Carboxäthylsulfoharnstoffen nicht, da Ammoniak aus diesen Verbindungen das Carboxäthyl abspaltet. Dieser Vorgang läfst sich für die oben beschriebenen Carboxäthylderivate des Diphenyl- und Phenylsulfoharnstoffes durch folgende Gleichungen versinnlichen:

$$CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NCOOC_2H_5.C_6H_5\end{cases} + NH_3 = CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NH_2\end{cases} + N\begin{cases}HC_6H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$$

und

$$CS\begin{cases}NH_2\\NCOOC_2H_5.C_6H_5\end{cases} + NH_3 = CS\begin{cases}NH_2\\NHC_6H_5\end{cases} + NH_2COOC_2H_5.$$

Wie aus der Art der Einwirkung von Ammoniak, sowie von Anilin auf diese beiden Carboxäthylverbindungen hervorgeht, steht das Schwefelatom in fester Verbindung mit dem Kohlenstoffatom des Harnstoffes.

Nach den Versuchen von Will (Ber. Chem. Ges. **14**. 1489) über die Einwirkung von Jodmethyl auf Diphenylsulfoharnstoff könnte man vermuten, die in Rede stehenden Carboxäthylverbindungen seien dem Methylderivat des Diphenylsulfoharnstoffes, resp. den Sulfhydantoïnen analog konstituiert, derart, dafs die Zusammensetzung dieser Körper durch die Formeln:

$$C(NC_6H_5)\begin{cases}NHC_6H_5\\SCOOC_2H_5\end{cases} \quad \text{und} \quad C(NH)\begin{cases}NHC_6H_5\\SCOOC_2H_5\end{cases}$$

ausgedrückt werde. Dieser Annahme widerspricht das Verhalten dieser Verbindungen gegen Ammoniak, Anilin, sowie das des Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoffes gegen Salzsäure auf das Schärfste.

Von Interesse ist die Beobachtung, dafs das Carboxäthyl des Carboxäthylphenylsulfoharnstoffes durch „Acetyl" verdrängt wird, dafs aber auch umgekehrt Carboxäthyl die Eliminierung von Acetyl des Acetylphenylsulfoharnstoffes bewirkt. Solche Fälle der Verdrängung eines Atomkomplexes durch einen anderen und der Umkehrung dieses Vorganges sind im Bereiche der organischen Chemie bislang nur selten beobachtet worden, sie dürften aber geeignet sein, die Aufmerksamkeit der Chemiker mehr als bisher zu fesseln. (Journ. prakt. Chem. **32**. 261—77. Ende Okt. [Juni.] Leipzig.)

A. G. Cabella, *Über einige Derivate der Phenylzimmtsäure.* Phenylzimmtsäuremethyläther, $C_6H_5—CH=\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{C}}—CO.OCH_3$; man erhält denselben, indem man Salzsäure in der Wärme auf eine Lösung von Phenylzimmtsäure in Methylalkohol einwirken läfst. Das Produkt wird durch Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol gereinigt. Der Äther krystallisiert in langen weifsen, bei 77—78° schmelzenden Nadeln. Brom in Chloroformlösung wirkt in der Wärme auf den Äther ein und giebt das Additionsprodukt, $C_6H_5—CHBr—CBr(C_6H_5)—CO.OCH_3$, welches aus Chloroform in hexagonalen, bei 105 bis 108° schmelzenden Blättern krystallisiert. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 114.)

A. Valentini, *Über die Synthese der p-Oxymethyloxyphenylzimmtsäure.* Man erhitzt ein Gemenge von 100 g Natriumphenylglykolat, 80 g Anisaldehyd und 300 g wasserfreie Essigsäure sechs Stunden lang auf 150—160°, bringt dann die Masse mit Wasser zusammen und behandelt das Öl, welches sich abscheidet mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion. Die alkalische Lösung wird zur Abscheidung des unangegriffenen Aldehyds mit Äther geschüttelt, dekantiert und durch Schwefelsäure angesäuert; dann filtriert man, wäscht die Säure und reinigt sie durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol, der mit seinem dreifachen Gewicht Wasser verdünnt ist. Der Körper, welcher sich abscheidet, ist *p-Oxyphenylzimmtsäure*, Schmelzpunkt 172°, während das Methoxylderivat gelöst bleibt. Man reinigt ihn durch Krystallisation aus absolutem, warmem Alkohol und erhält gelbliche, bei 200° schmelzende Nadeln, welche aus *p-Oxymethyloxyphenylzimmtsäure*, $(OCH_3)C_6H_4.CH=C\begin{cases}CO_2H\\OC_6H_5\end{cases}$, bestehen; sein Methyläther krystallisiert aus verdünntem Alkohol in bei 100° schmelzenden Blättchen. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 147.)

T. Curatolo, *Über zwei Sulfonsäuren des Phenylcumarins. Monosulfosäure,* $C_{15}H_9O_2.SO_3H + 2^1/_2H_2O$. Man erhitzt einen Teil Phenylcumarin mit zwei Teilen gewöhnlicher Schwefelsäure und zwei Teilen Pyroschwefelsäure auf 110°. Nach vier Stunden ist die Einwirkung vollendet. Man gießt alsdann in Wasser, wobei sich ein krystallinischer, in kaltem Wasser wenig löslicher, in warmem Wasser leicht löslicher Niederschlag bildet. Man filtriert, wandelt die Säure in das Bariumsalz um und scheidet sie durch Schwefelsäure in freiem Zustande ab. Sie krystallisiert in weißen, in kaltem Wasser wenig, in warmem sehr löslichen Nadeln, schmilzt bei 262—263° unter teilweiser Zersetzung und enthält $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Das Bariumsalz ist wasserfrei und ziemlich löslich in Wasser. Das Bleisalz $(C_{15}H_9O_2SO_3)_2Pb + 4H_2O$ krystallisiert in kleinen weißen, in kaltem Wasser wenig löslichen, dem Bleichlorid ähnlichen Nadeln.

Disulfosäure, $C_{15}H_8O_2(SO_3H)_2 + 6H_2O$. Man erhitzt 12 g Phenylcumarin und 40 g Pyroschwefelsäure eine Stunde lang im Wasserbade, gießt dann in Wasser, sättigt mit kohlensaurem Blei, filtriert und scheidet die Säure durch Schwefelwasserstoff in freiem Zustande ab. Die Lösung wird konzentriert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei sie zu einer gelblichen, krystallinischen, bei 88—89° schmelzenden, sehr zerfließlichen Krystallmasse erstarrt, welche aus *Phenylcumarindisulfonsäure* besteht. Läßt man sie längere Zeit im Vakuum über Schwefelsäure verweilen, so verliert sie 2 Mol. Krystallwasser und schmilzt dann bei 165°. Das Bariumsalz enthält $4H_2O$ und ist sehr leicht löslich in Wasser; das Bleisalz enthält $5H_2O$ und krystallisiert in gelblichen, in Wasser leicht löslichen Prismen. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 257.)

Mares, *Beobachtungen über die Ausscheidung des indigschwefelsauren Natrons.* (Sitz.-Ber. Akad. d. Wissensch. Wien. III. Abt. **87**. 1885. Fortschr. d. Med. **3**. 708—709.)

T. Leone, *Über die Verseifung der Naphtylcyanide.* Der Vf. hat die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf die beiden isomeren Naphtylcyanide eingehend untersucht. Es bilden sich dabei zuerst die Amide der entsprechenden Naphtoesäuren; das α-Amid, $C_{10}H_7CONH_2$, schmilzt bei 202° (nicht wie oft angegeben wird bei 244°) und das β-Amid schmilzt bei 192°.

Verlängert man die Einwirkung, so verwandelt sich alles in Säure. Ist man von dem rohen Nitril, welches man durch Destillation der Naphtylsulfite mit Ferrocyankalium erhält, ausgegangen, so entsteht neben Naphtalin eine kleine Menge eines schwefelhaltigen stickstofffreien, bei 140° schmelzenden Körpers, welcher in schönen weißen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol wenig löslichen Blättchen krystallisiert. Dieses Produkt koexistiert in dem rohen Nitril. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 120.)

L. Margary, *Über die Derivate des α- und β-Naphtolazobenzols.* Läßt man Diazobenzolchlorid C_6H_5NNCl auf eine alkalische Lösung von α-Naphtol einwirken, so erhält man *α-Naphtolazobenzol,* $C_6H_5—N=N—C_{10}H_7OH$ (α). Dieser Körper ist, wenn er in essigsaurer Lösung mit der theoretischen Menge Brom behandelt wird, ein Gemenge von zwei isomeren Monobromderivaten, welche bei 185°, resp. 195—196° schmelzen und in kaustischem Kali löslich sind. Die Derivate des β-Naphtols sind in Alkalien unlöslich. Diese Bromderivate enthalten das Brom in dem Phenylrest und nicht in dem Radikal des Naphtalins, denn bei der Reduktion geben sie Amidonaphtol und p-Bromanilin. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 271.)

Arthur Pfungst, *Versuche über Nitromethan.* Auf Veranlassung von E. v. Meyer hat Vf. einige Versuche in betreff des Verhaltens von Nitromethan angestellt, über welche er kurz berichtet.

Dichlorhydrin (1 Mol.) wurde mit Nitromethan (2 Mol.) in Röhren zwanzig Stunden lang auf 220° erhitzt. Dabei scheiden sich reichliche Mengen Chlorammonium aus. Beim Öffnen der Röhre entwich so viel Kohlensäure, daß ein Teil des Röhreninhaltes herausgeschleudert wurde. Die Flüssigkeit, welche nicht mehr nach Dichlorhydrin roch, wurde vom Chlorammonium abfiltriert und fraktioniert. Von 200° ab wurde die Destillation im Vakuum vollendet, wobei ein wasserhelles, ätherisch riechendes Öl überging, welches, über Chlorcalcium getrocknet, nach zweimaliger Rektifikation zur Analyse verwendet wurde; letztere führte zu der Formel: $C_4H_6O_2Cl_2$.

Durch Erwärmen dieser Verbindung mit einem Überschuß von alkoholischem Natron auf dem Wasserbade wurde sie unter Bildung von Chlornatrium zersetzt; das Filtrat hinterließ nach Abdestillieren des Alkohols ein Öl, welches sich leicht im Wasser löste und durch Erwärmen damit in Ameisensäure und Glycerin zerfiel. Danach ist diese Flüssigkeit das Monoformin des Glycerins, $C_3H_5(OH)_2.OCHO$, welches man bekanntlich durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 190° darstellt. Die obige Verbindung: $C_4H_6Cl_2O_2$ kann demnach als der Ameisensäureäther des Dichlorhydrins, $C_3H_5Cl_2.OCHO$, angesprochen werden. Vf. beabsichtigt, in dieser Verbindung das Chlor zunächst durch Formyl zu ersetzen, ferner andere Säureradikale einzuführen.

In derselben Weise, wie das Dichlorhydrin, behandelte er auch das Äthylenchlorhydrin mit Nitromethan und erhielt wiederum Chlorammonium und Kohlensäure als Nebenprodukt. Bei der fraktionierten Destillation ging von 130° an ein wasserhelles Öl über, welches im Vakuum abdestilliert wurde. Dasselbe ist chlorhaltig.

Es soll die Einwirkung des Nitromethans auf Alkohole studiert werden, worüber Vf. bald Näheres berichten wird.

Im Anschluſs an diese Versuche bespricht er noch kurz das Verhalten von Nitromethan zu *Phenylhydrazin*. Phenylhydrazin löst sich leicht in Nitromethan und krystallisiert daraus, selbst bei einer Temperatur von 20°, in schönen gelben Tafeln. Salzsaures Phenylhydrazin wurde mit Natriumnitromethan zu gleichen Teilen gemengt. Nach Zusatz von Wasser erfolgte eine heftige Explosion, welche das Gefäſs vollständig zerschmetterte. Nitromethan wurde sodann mit Phenylhydrazin in einer Röhre zehn Stunden lang bis auf 140° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre entwich reichlich Methylamin, welches durch die reduzierende Wirkung des Phenylhydrazins aus Nitromethan gebildet ist. Die Flüssigkeit in der Röhre färbte sich rot. Nach längerem Stehen schieden sich Krystalle ab, welche wegen ihrer geringen Menge noch nicht näher untersucht werden konnten. (Journ. prakt. Chem. **32**. 237—38. Ende August. Leipzig.)

Alexander Ehrenberg, *Über Natriumfulminat*. Vor drei Jahren hat der Vf. in Gemeinschaft mit Carstanjen Versuche über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Knallquecksilber unter Wasser ausgeführt (**82**. 345), wobei sich herausgestellt hatte, daſs das Natriumamalgam nur unter Zersetzung des Quecksilbers durch Natrium reagiere, der organische Komplex aber unangegriffen bleibe. Die Analyse des durch Eindampfen erhaltenen Natriumsalzes stimmte indessen nicht genau mit der Zusammensetzung des Natriumfulminats. Der Vf. hat dieses Salz seitdem in reinem Zustande erhalten und analysiert. Es bildet prismatische Krystalle, welche die Zusammensetzung des Natriumfulminats haben, $C_2N_2O_2Na_2 + 2H_2O$.

Läſst man die Flüssigkeit, welche durch Eintragen von Natriumamalgam zu unter Wasser befindlichem Knallquecksilber entsteht, stehen, nachdem das Knallquecksilber gerade verschwunden ist, man also etwa die Hälfte der zur völligen Entfernung des Quecksilbers nötigen Quantität Natriumamalgams zugesetzt hat, so krystallisiert nach einiger Zeit ein Salz aus, welches Quecksilber und Natrium enthält. Dasselbe krystallisiert in groſsen, farblosen Blättern und löst sich leicht in Wasser. Dasselbe wurde auf Gipsplatten abgesaugt und direkt analysiert. Beim Trocknen über Schwefelsäure zerfällt es zu einem Pulver, es enthält demnach Krystallwasser. Es ist bei weitem weniger explosiv, als das Natriumsalz, es verhält sich etwa wie Knallquecksilber. Das krystallisierte Salz besitzt die Zusammensetzung: $Na_2C_2N_2O_2 + HgC_2N_2O_2 + 4H_2O$. Beim Trocknen verliert es sämtliches Krystallwasser.

Versetzt man eine wässerige Lösung des *Natriummercurofulminats* mit wenig verdünnter Säure, so scheidet sich Knallquecksilber als weiſses Krystallwasser ab, während sich Cyanwasserstoffsäure durch den Geruch bemerkbar macht. Das Knallquecksilber erwies sich bei der Analyse als völlig rein.

Knallquecksilber löst sich beim Erwärmen in Knallnatronlösung leicht auf, und beim Erkalten erhält man ebenfalls die groſsen farblosen Krystallpulver, welche beim Auflösen in Wasser und Ansäuern mit verdünnter Säure das Knallquecksilber wieder abscheiden, also jedenfalls dasselbe Salz darstellen.

Bei der Zersetzung des Natriummercurofulminats mit Salzsäure erhält man nach Entfernung des Quecksilbers aus der Lösung ein Gemisch von Chlornatrium, Chlorammonium und Hydroxylammoniumchlorid; wie bei der Zersetzung des Natriumfulminats macht sich auch hier während der Einwirkung von Salzsäure der Geruch nach Cyanwasserstoffsäure bemerkbar.

Das Natriumfulminat ist äuſserst leicht zersetzlich, dampft man die Lösung vorsichtig auf dem Wasserbade ein, so färbt sie sich bald gelb und wird zuletzt bräunlich-rot; auch beim Stehen an der Luft unterliegt sie dieser Veränderung, dabei nehmen die explosiven Eigenschaften wesentlich ab. Wahrscheinlich wird diese Zersetzung durch den Kohlensäuregehalt der Luft hervorgerufen, denn wenn man Kohlensäure in die Lösung direkt einleitet, so verbleibt beim Verdampfen eine Salzmasse, welche absolut keine explosiven Eigenschaften mehr zeigt. Es hat sich kohlensaures Natrium gebildet und eine gelbliche Masse, welche sich durch Lösungsmittel nicht isolieren lieſs.

Die Lösung des Knallnatrons wurde der Elektrolyse unterworfen in der Hoffnung, aus den Zersetzungsprodukten einen Schluſs auf die Zusammensetzung der Knallsäure ziehen zu können. Diese Zersetzung wurde in dem von G. Wiedemann (Elektrizität. 1883. **2**. 476) angegebenen Apparate vorgenommen, welcher gestattet, sowohl die Flüssigkeiten, als die entwickelten Gase an Kathode und Anode getrennt zu untersuchen; zur Zersetzung wurde eine Batterie von vier Bunsenelementen angewendet. Sofort nach Schluſs

der Kette beginnt an der Kathode eine lebhafte Wasserstoffentwicklung, welche während der ganzen Dauer des Versuches gleich bleibt; eine eudiometrische Analyse ergab die völlige Reinheit des Wasserstoffgases. Die Flüssigkeit in der Zersetzungszelle an der Kathode enthält nach Beendigung des Versuches (nach etwa acht Stunden) nur Natron gelöst. An der Anode ist zuerst längere Zeit keine Gasentwicklung zu bemerken, nach etwa einstündigem Schluſs der Kette beginnt sie auch hier und wird im Laufe der Zeit immer bedeutender; die Flüssigkeit färbt sich dabei nach und nach dunkel, wird zuletzt trübe und scheidet braune Flocken aus, während die Flüssigkeit selbst dabei heller wird. Die Flüssigkeit enthielt, wie die Untersuchung lehrte, kohlensaures Ammon, Cyanammonium und eine braune humusartige Substanz, welche wohl als Oxydationsprodukt der Cyanwasserstoffsäure zu betrachten ist. Das an der Anode auftretende Gasgemisch ändert im Laufe des Prozesses seine Zusammensetzung. Es wurden deshalb die innerhalb einer Stunde ausgeschiedenen Quantitäten (ca. 200 ccm) getrennt aufgefangen, und Proben davon analysiert. Die Absorptionsanalysen wurden nach der von HEMPEL in seinen „Neue Methoden zur Untersuchung der Gase“ gegebenen Methode über Quecksilber ausgeführt, da diese ein rasches Arbeiten gestattet. Aus den analytischen Daten ergab sich, daſs zunächst nur Sauerstoff entwich; hierauf trat neben dem Sauerstoffe noch Kohlenoxyd, Stickoxydul und Stickstoff auf; im weiteren Verlaufe gesellte sich Kohlensäure hinzu, und diese nahm dann immer mehr zu, so daſs gegen Ende des Prozesses fast nur Kohlensäure (mit geringen Mengen Cyanwasserstoffsäure) entwickelt wurde.

Das Knallnatron wird also bei der Elektrolyse zunächst in Säure und Base gespalten, und die erstere unterliegt an der Anode einer Zersetzung durch Einwirkung von Wasser und Sauerstoff. Das Auftreten von Cyanwasserstoffsäure als Oxydationsprodukt der Knallsäure läſst sich mit der Annahme der Gegenwart von Oxyimid: NOH leicht in Einklang bringen. Das auftretende Stickoxydul dürfte auf Rechnung von intermediär gebildetem Hydroxylamin zu bringen sein.

Die gleichen Hauptprodukte: Ammoniak, Kohlensäure und Cyanwasserstoffsäure, erhält man auch bei der Oxydation des Knallnatrons mit Wasserstoffsuperoxyd (3 p. c. Lösung).

Läſst man nämlich Knallnatronlösung mit dem gleichen Volum einer Wasserstoffsuperoxydlösung 24 Stunden stehen, so sind die explosiven Eigenschaften völlig verschwunden, und man erhält beim Eindampfen eine Salzmasse, in der sich kohlensaures Natron und Ammon, sowie Cyanwasserstoffsäure mit Leichtigkeit nachweisen lassen. (Journ. prakt. Chem. **32**. 230—34. Ende August.)

A. Clermont, *Über die Trichloressigsäure.* Nachdem der Vf. im Jahre 1871 gezeigt, daſs Trichloressigsäure leicht durch Oxydation von Chloralhydrat erhalten werden kann, hat er die Bedingungen genauer festgestellt, unter denen der Prozeſs am besten gelingt. Man verfährt folgendermaſsen:

Man schmilzt bei 50—55° 1 Äq. Chloralhydrat (165,5 g) und setzt, nachdem alles geschmolzen ist, 1 Äq. rauchende Salpetersäure NO_5HO (63 g) hinzu. Hierauf überläſst man die Flüssigkeit, nachdem man die Flamme verlöscht und das Gefäſs bedeckt hat, sich selbst; nach einigen Minuten beginnt die Entwicklung salpetriger Dämpfe, welche allmählich iebhafter wird und nach einer halben Stunde ihr Maximum erreicht; hierauf wird sie wieder langsamer und hört nach etwa einer Stunde vollständig auf; man bringt dann die Flüssigkeit in eine tubulierte Retorte und erhitzt. Die Temperatur steigt bis 123° und bleibt so lange konstant, als Salpetersäure mit 4 Äq. Wasser überdestilliert; hierauf steigt sie allmählich, und zwischen 123 und 195° geht ein Gemenge über, welches die letzten Spuren Salpetersäure enthält und etwas Trichloressigsäure mitreiſst. Nun bleibt der Siedepunkt auf 195° stehen, und die Destillation verläuft ganz regelmäſsig, solange noch Säure in der Retorte ist. Das in der Vorlage gesammelte Produkt ist eine farblose durchsichtige Flüssigkeit, welche beim Abkühlen erstarrt. Auf diese Weise gelangt man am raschesten zum Ziele und erlangt auch in ökonomischer Hinsicht und in betreff der Ausbeute die besten Resultate. Begnügt man sich damit, denjenigen Teil, welcher über 123° siedet, der freiwilligen Verdunstung zu überlassen, so erhält man auch ziemlich leicht Krystalle, aber es bleiben immer Spuren von Salpetersäure zurück.

Der Vf. hat schon früher gefunden, daſs die Trichloressigsäure den Zustand der Überschmelzung annehmen kann, dabei zeigte das Thermometer, wenn die Erstarrung vollendet war, 52,5°. Es ist leicht einzusehen, daſs diese Temperatur nur die untere Grenze der Erstarrungstemperatur ist, denn ein Teil der beim Erstarren entwickelten Wärme geht durch Strahlung verloren. Um genau den normalen Schmelzpunkt zu bestimmen, welcher jedenfalls höher liegt, als bei 52,5°, verfuhr der Vf. nach dem Verfahren von GERNEZ (**76**. 498) und fand 55°.

Die frisch dargestellte Trichloressigsäure stöſst langsam saure, stechend riechende

Dämpfe aus, welche Salzsäure enthalten; diese übrigens sehr geringe Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur ist im Dampfzustande stärker.

Durch Einwirkung von nascierendem Wasserstoff (Kaliumamalgam) hat MELSENS die Trichloressigsäure in Essigsäure umgewandelt. Dasselbe Resultat erreicht man nach dem Vf. in folgender Weise.

Man bringt in ein dickwandiges Glasrohr gleiche Volume einer kaltgesättigten Lösung von Trichloressigsäure und rauchende wässerige Jodwasserstoffsäure. Das Gemenge erstarrt zu einer homogenen Masse. Nachdem dies geschehen ist, schmilzt man die Röhre vor der Lampe zu, bringt sie in eine verschraubbare eiserne Röhre und erhitzt sie zwölf Stunden lang auf 100°. Nach dem Erkalten enthält die Röhre eine rote Flüssigkeit und einen blätterigen krystallinischen Absatz von Jod. Beim Öffnen der Röhre entwickelt sich ein an Essigsäure erinnernder Geruch; die Flüssigkeit wird zur Abscheidung des Jods filtriert; mit ihrem vierfachen Volum Wasser verdünnt und genau mit Kalilösung gesättigt; nach dem Eindampfen erhitzt man den Rückstand zur Rotglut, um das nicht umgewandelte trichloressigsaure Kali zu zersetzen, und nimmt in der Kälte mit dem vierfachen Gewichte absoluten Alkohol auf, welcher das Chlorkalium und Jodkalium ungelöst läfst; die alkoholische Lösung hinterläfst beim Verdampfen essigsaures Kali. (Ann. Chim. Phys. [6.] **6**. 135–39. September.)

C. A. Lobry de Bruyn, *Über die Äthenylglykolsäure.* Im vorigen Jahre hat der Vf. über die Propenylglykolsäure berichtet, welche er aus Crotonaldehyd und flüssiger Cyanwasserstoffsäure erhielt (**84**. 920). Um die nächst niedrige homologe Säure, die Äthenylglykolsäure, zu gewinnen, wurden zunächst Versuche gemacht, die flüssige Cyanwasserstoffsäure in derselben Weise mit dem Akroleïn zu verbinden, indem man beide Flüssigkeiten zu gleichen Volumen mengte und in geschlossenen Röhren auf 60—70° erhitzte. Eine Verbindung beider Körper fand indes auf diese Weise nicht statt, und der Vf. versuchte deshalb die Anwendung nascierender Cyanwasserstoffsäure. Dabei ergab sich zunächst, dafs man die Gegenwart von Wasser vermeiden müsse, und als beste Methode, welche eine sehr befriedigende Ausbeute lieferte, hat sich die folgende ergeben.

Man bringt in einen Kolben von 1—1,5 l Inhalt 100 g trocknes feingepulvertes Cyankalium (ungefähr 1,5 Mol.) und eine Lösung von 60 g (1 Mol.) Akroleïn in $^1/_2$ l durch Chlorcalcium getrockneten Äther. Das Akroleïn mufs frisch destilliert sein, doch ist es nicht nötig, dafs es von der schwefligen Säure, welche infolge der Darstellung immer darin enthalten ist, befreit werde. Man setzt dann ungefähr den fünften bis sechsten Teil der berechneten Menge (90 g) Eisessig hinzu. Die Temperatur steigt langsam, und bei etwa 30° beginnt die Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure, deren Bläschen teilweise absorbiert werden. Eine zu rasche Entwicklung ist zu vermeiden, da sonst der gröfste Teil der Cyanwasserstoffsäure unabsorbiert bleibt; zu diesem Zweck kühlt man den Ballon durch Eiswasser ab. Ist die Reaktion beendigt, so setzt man eine zweite Portion Eisessig zu u. s. f., bis das Cyankalium vollständig zersetzt ist. Die voluminöse Masse des gebildeten Kaliumacetats absorbiert die ätherische Lösung fast vollständig. Nach ungefähr $1^1/_2$—2 Stunden ist die Reaktion beendigt. Um zu konstatieren, ob alles Akroleïn verschwunden ist, verdampft man eine kleine Menge der ätherischen Lösung und prüft, ob der Rückstand noch nach Akroleïn riecht. Ist dies der Fall, so setzt man noch etwa 20 g Cyankalium und, wenn die Masse zu kompakt ist, auch noch etwas Äther, sowie $^1/_2$ Mol. Eisessig hinzu. Tritt die Reaktion nicht ein, so erwärmt man im Wasserbade. Wenn nun der Geruch nach Akroleïn vollständig oder fast vollständig verschwunden ist, so versetzt man die Masse mit so viel Wasser, als nötig ist, um das Kaliumacetat zu lösen, trennt die ätherische Lösung von der wässerigen, erschöpft letztere ein- oder zweimal mit Äther, destilliert diesen ab und verdampft die letzten Spuren des Äthers und der Cyanwasserstoffsäure im gelinde erwärmten Wasserbade. Auf diese Weise erhält man eine schwach braun gefärbte Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche, deren Gewicht etwas gröfser ist, als das des angewendeten Akroleïns. In einem Tage lassen sich nach diesem Verfahren 150—200 g reines Akroleïn in Cyanhydrin umwandeln.

Die rohe Flüssigkeit ist nicht das reine Nitril, obgleich ihre Zusammensetzung davon nicht sehr abweicht. Eine Beseitigung der Verunreinigungen war weder durch Tierkohle, noch durch Destillation möglich, selbst nicht im Vakuum. Zur Umwandlung des rohen Nitrils wurde dasselbe mit verdünnter Salzsäure (von 20—25 p. c. HCl) in etwas mehr als der theoretischen Menge entspricht, behandelt, wobei man soviel wie möglich die Erhöhung der Temperatur vermied. Die von dem gebildeten Chlorammonium getrennte Flüssigkeit wurde mit Äther zehn- bis fünfzehnmal erschöpft. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhielt man eine etwas dickliche, schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche unreine Äthenylglykolsäure ist. Um die reine Säure darzustellen, verwandelte man sie in das gut krystallisierende Zinksalz und reinigte dasselbe durch Alkohol, worin es in der Kälte fast unlöslich ist, während sich die Verunreinigungen darin lösen. Das Salz krystallisiert

mit 3 Mol. Wasser, welche es im Exsiccator nach einigen Tagen bei 100° sehr rasch verliert. Die Zusammensetzung ist $(CH_2{=}CH.CHOH.COO)_2Zn$.

Das Kaliumsalz ist eine gummiartige, sehr hygroskopische Masse, das Bariumsalz ist ebenfalls amorph und sehr hygroskopisch, das Kupfersalz bläulichgrün unvollkommen krystallinisch, sehr löslich in Wasser.

Aus dem Zinksalze wurde die freie Säure durch Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure und Erschöpfung der Flüssigkeit mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und dem Abdestillieren des Äthers eine sirupartige farblose Flüssigkeit, welche im Vakuum nach einiger Zeit teilweise erstarrt und nach mehreren Wochen eine weiße, weiche, krystallinische Masse von der Konsistenz des gewöhnlichen Camphers bildet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung der reinen Säure, $CH_2{=}CH.CHOH.COOH$; Schmelzpunkt etwa 40°, sie bleibt lange Zeit überschmolzen und besitzt dann die Konsistenz des Glycerins. Ihre ätherische Lösung dreht die Polarisationsebene nicht, sie ist außerordentlich hygroskopisch, lölich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff: Im Paraffinbade langsam erhitzt, färbte sie sich allmählich gelb, giebt Wasser und bei 190—210° Kohlensäure ab, welche sich frei von Kohlenoxyd erwies. Der Rückstand ist eine sirupartige dunkelbraune Masse. Wird die Säure über freier Flamme rascher erhitzt, so entwickelt sich außer Kohlensäure und Wasser auch Kohlenoxyd.

Die Äthenylglykolsäure verbindet sich mit 1 Mol. Brom zu einem festen krystallisierbaren, in Äther löslichen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Additionsprodukte.

Die Äthenylglykolsäure ist mit mehreren anderen Säuren isomer, nämlich mit der Acetessigsäure, der Propionylameisensäure, den drei Methylglycidsäuren von Melikoff, der Oxycrotonsäure und der β-Oxyisocrotonsäure. (Recueil des Travaux Chim. des Pays-Bas. **4**. 221—30. Oktober. [August.] Leiden.)

7. Analytische Chemie.

Dubernard, *Volumetrische Bestimmung des Kaliums.* Dieses geschieht durch Fällung der mit Salpetersäure angesäuerten Kaliumsalzlösung mittels einer titrierten Lösung von Natriumplatinchlorid und Bestimmung des Überschusses der letzteren durch eine Lösung von Silbernitrat nach Reduktion des in Lösung gebliebenen Platinsalzes mittels Zink. Die Methode ist auf alle Kaliumsalze anwendbar. Carbonat, Sulfat, Chlorid, Nitrat, Phosphat etc. Man bereitet sich eine 12—15prozentige Lösung von Natriumplatinchlorid in Alkohol, welcher mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist und andererseits eine Lösung von Silbernitrat, die 12—15 g des Salzes im Liter enthält. Um diese Flüssigkeiten zu titrieren, verfährt man folgendermaßen; Man mißt genau 10 ccm der Platinlösung ab, bringt diese in einen Kolben von 100 ccm Inhalt, fügt etwas Zinkstaub hinzu und erhitzt eine Minute lang zum Sieden. Hierdurch wird alles Platin gefällt, und die Lösung enthält nur Zinkchlorid und Natriumchlorid. Durch Zusatz von Wasser bringt man das Volum der Lösung auf 100 ccm, filtriert und bestimmt in der Hälfte des Filtrats das Chlor durch Silberlösung. Verbraucht man hiervon z. B. 40 ccm, so multipliziert man mit 4 und erhält 160 ccm, welche 20 ccm der Platinlösung entsprechen.

Andererseits wiegt man genau 0,50 g eines chemisch reinen Kaliumsalzes (Nitrat oder Sulfat) ab, löst das Salz in einem Ballon von 100 ccm durch einige Kubikzentimeter destilliertes Wasser, säuert mit Salpetersäure an und fällt das Kali durch Zusatz von 20 ccm der Platinlösung; hierauf bringt man durch Zusatz von 95prozentigem Alkohol das Volum auf 100 ccm, filtriert, reduziert 50 ccm des Filtrates durch Erhitzen in dem 100 ccm-Kolben mit Zinkstaub und verdünnt auf 100 ccm. Der Silbertiter von 50 ccm des Filtrats (z. B. 12 ccm multipliziert mit 4 = 48) abgezogen von dem ursprünglichen Titer 160, entspricht dem Chlor, welches als Kaliumplatinchlorid aus 0,50 g Kaliumnitrat oder Sulfat gefällt wurde, also 160—48 = 112 ccm, entsprechend 0,50 Kaliumnitrat oder 0,232 Kali.

Um nun irgend ein anderes Kaliumsalz zu titrieren, verfährt man ebenso, indem man zur Analyse 10 ccm einer Lösung von 5 g Salz in 100 ccm Wasser verwendet. Die Bestimmung der in der Probe bereits vorhandenen Chloride erfolgt mit derselben Silberlösung (welche man zu diesem Zweck titrieren muß) und die Zahl der zu diesem halben Gramm Substanz verbrauchten Kubikzentimer ist von dem nach der Reduktion durch Zink gefundenen Silbertiter abzuziehen.

Man habe z. B. nach der Reduktion durch Zink 27 ccm und in dem halben Gramm Salz 8 ccm gefunden, so hat man:

$$27 \times 4 = 108$$
$$108 - 8 = 100$$

und

$$\frac{100 \times 0{,}232}{112} = 0{,}2076 \text{ in } 0{,}50 \text{ g}$$

oder

41,52 p. c. K_2O.

(Journ. Pharm. Chim. [5.] **7**. 261—63.)

M. Kretschmar, *Bestimmung von Eisen und Aluminium bei Gegenwart von Phosphorsäure.* Wird eine salzsaure, salpetersaure oder schwefelsaure Lösung von Aluminium- und Ferriphosphat in eine essigsaure verwandelt, so fallen bekanntlich bei einem nur geringen Überschusse von Essigsäure beide Phosphate nieder. Ist Eisen in Thonerde im Überschusse vorhanden, so fallen diese Oxyde zum Teil, beim Einhalten gewisser Kautelen vollständig aus. Ist jedoch mehr Phosphorsäure, als zur Bildung beider Phosphate nötig, in der Lösung enthalten, so enthält der Niederschlag eine dem darin befindlichen Eisen und Aluminium genau entsprechende Menge Phosphorsäure. In der That ist es gebräuchlich, bei Pflanzenaschen etc. die an Eisen gebundene Phosphorsäure auf diese Weise zu bestimmen. Es leuchtet nun ein, dafs, wenn einerseits das Gewicht des Eisens und Thonerdephosphatniederschlages, andererseits die Menge der darin enthaltenen Phosphorsäure bekannt ist, sich durch Rechnung die Menge des Eisenoxydes in der Thonerde leicht finden läfst. Für den Fall, dafs, durch den Gang der Analyse bedingt, das Eisen- und Thonerdephosphat so wie so abgeschieden werden mufs, reduziert sich die immerhin etwas schwierige und umständliche Trennung von Eisen und Aluminium in Gegenwart von Phosphorsäure auf eine einfache Phosphorsäurebestimmung. Die Methode dürfte sich besonders dort empfehlen, wo ohnehin eine gröfsere Anzahl Phosphorsäurebestimmungen täglich ausgeführt werden.

Als konkreten Fall nehmen wir ein Rohphosphat. 5 g desselben werden mit Salzsäure und etwas Salpetersäure zu 500 ccm gelöst und 100 ccm = 1 g zweimal abgemessen. Man wendet nie weniger als 1 g, doch wenn es der Eisen- und Thonerdegehalt gestattet, mehr Substanz an. Man bringt durch Einstellen in kaltes Wasser oder Eis die Flüssigkeit auf möglichst niedrige Temperatur, setzt, einen Überschufs vermeidend, die zur Bildung des Niederschlages nötige Menge Ammon zu und verwandelt in schwach essigsaure Lösung. Aus beiden sich sofort absetzenden Niederschlägen wird Kalk, Magnesia etc. mit nicht mehr als der nötigen Menge heifsen Wassers ausgewaschen, der eine Niederschlag gewogen, der andere auf dem Filter mit Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammon übersättigt und mit Molybdänlösung gefällt. Die Lösung in eine zitronensaure zu verwandeln und direkt mit Ammon und Chlormagnesium zu fällen, ist nicht zulässig. Ganz besonders ist darauf zu achten, dafs der Zusatz der Mischung ein ganz langsamer (pro zwei Sekunden ein Tropfen) ist, da sonst die Resultate für Eisenoxyd viel zu niedrig ausfallen.

Ist man durch die Umstände verhindert, gleiche Mengen Substanz anzuwenden, so mufs natürlich die Quantität des Magnesiumpyrophosphats auf die bei der Fällung des Eisen-Thonerdephosphates angewendete Menge Substanz, oder umgekehrt, umgerechnet werden.

Als Resultat der Rechnung ergiebt sich für eine beliebige Menge der angewendeten Substanz, wenn das Gewicht des Eisen-Thonerdephosphats = G:

$$Fe_2O_3 - (0{,}906\,G - Mg_2P_2O_7) \cdot 3{,}08$$
$$Al_2O_3 = G - (Fe_2O_3 + Mg_2P_2O_7 \cdot 0{,}64).$$

Sollte übrigens, wie Verfasser glaubt, sich die von MEINEKE gefundene Methode der Phosphorsäurebestimmung empfehlen, so dürfte es ratsam sein, die Phosphorsäure des Eisen-Thonerdeniederschlages in dieser Form zu bestimmen $P_2O_5 = (4\,Mo_6O_7 + P_2O_5) \cdot 0{,}04018$, da die Resultate für Fe_2O_3 und Al_2O_3 durch einen geringen Wägefehler bei der Wägung als phosphormolybdänsaures Molybdän viel weniger beeinflufst werden, als bei der Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat. (Chem. Ztg. 1885. 947; Rep. anal. Chem. **5**. 265—66.)

A. D. Van Riemsdijk, *Über das d'Arcet'sche Verfahren zur Bestimmung des Platins in seinen Legierungen mit Gold und Silber.* Legierungen, welche Silber und Platin enthalten, treibt man in der Kapelle mit der nötigen Menge Blei ab und setzt soviel Silber oder Platin hinzu, dafs beide Metalle mit dem resultierenden Metallkorn im Verhältnis von 2 : 1 vorhanden sind. Letzteres wird ausgehämmert, spiralig aufgerollt und mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Das Silber löst sich, und das rückständige Platin wird nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen. Legierungen, welche aufserdem noch

Gold enthalten, werden mit soviel Silber und Kupfer versetzt, dafs in 200 mg des Gemenges höchstens 25 mg Kupfer und $2^1/_2$—3 Mal soviel Silber als Gold und Platin vorhanden ist. Das Korn, welches man nach dem Abtreiben mit der nötigen Menge Blei erhält, wird ausgehämmert, aufgerollt und mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, wodurch das Silber gelöst wird. Durch Wägen des Rückstandes erhält man das Gesamtgewicht von Gold und Platin.

Die Versuche des Vfs. zeigen, dafs dieses Verfahren keineswegs die Genauigkeit besitzt, welche man ihm zuschreibt. Bessere Resultate erhält man, wenn man das Platin mit dem Silberkorn einmal mit Schwefelsäure behandelt, ohne es aufzurollen. Man wendet 10—15 ccm Schwefelsäure auf 500 mg Silber an und erhält es wenigstens eine Viertelstunde lang im Sieden. Für Legierungen, welche aufser Silber und Platin noch Gold enthalten, bestätigen die Versuche des Vfs. die früher von CHAUDET und von HAINDL erhaltenen Resultate, wodurch gezeigt worden ist, dafs hierbei Verluste eintreten. (Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas. **4**. 263—68. Oktober.)

Carl Zulkowsky, *Zur Bestimmung der Halogene organischer Körper*. Vf. hat früher im Verein mit LEPEZ (**85**. 105) eine Methode zur Bestimmung der Halogene organischer Körper veröffentlicht, welche auf der Thatsache beruht, dafs bei der Verbrennung halogenhaltiger organischer Substanzen die Halogene entweder als solche, oder als Wasserstoffverbindungen auftreten. So war es möglich, das Jod auf mafsanalytischem Wege zu bestimmen; noch ungenau war das Verfahren für Chlorbromverbindungen. Nach neueren Versuchen ist es aber gelungen, auch das Brom organischer Verbindungen titrimetrisch leicht zu bestimmen. Ein Verbrennungsrohr gewöhnlicher Länge wird mit zwei oder mehreren unplatinierten Quarzstücken von Erbsengröfse, darauf mit einem Asbestbäuschchen und dann bis auf eine Länge von 45 cm mit 5 p. c. platiniertem Quarz beschickt; endlich wird eine Platinblechrolle eingeschoben, welche der Füllung einen Halt verleihen soll. Der Absorptionsapparat für Brom hat die gleiche Einrichtung, wie derjenige für Jod; er besteht aus einem Kölbchen von ca. 60 ccm Inhalt und einem mit Glaswolle beschicktem Rohraufsatze. Die Verbrennung erfolgt auf die früher beschriebene Weise. Zur Regulierung des zugeführten Sauerstoffstromes dient ein mit einem leichten, nicht zu flüchtigen Kohlenwasserstoffe (z. B. Toluol) gefülltes Manometer, welches auf einem zum Trocknen des Sauerstoffes bestimmten Schwefelsäurecylinder aufsitzt. Kennt man einmal den Druck, welcher nötig ist, damit das Rohr samt dem gefüllten Absorptionsapparate von 25 ccm Sauerstoff in der Minute durchströmt werde, so hat man während der Verbrennung den Gasstrom so weit zu regulieren, dafs dieser Druck fortwährend erhalten bleibt.

Zur Verbrennung von Flüssigkeiten, deren Siedepunkt zwischen 80—180° C. liegt, dienen enge Glasröhrchen von 2 mm innerer Weite und ca. 13 cm Länge, von welchen das eine Ende zugeschmolzen und durch Ausziehen möglichst verengt wird, damit in diesem Teile so gut wie keine Flüssigkeit enthalten sei. Die Füllung dieses Röhrchens geschieht durch eine Pipette. Behufs Einführung des Röhrchens in das Verbrennungsrohr umwickelt man das eine Ende eines Porzellanschiffchens mit einem Streifen dünnen Platinblechs, steckt das gefüllte Röhrchen unterhalb des Streifens und beschickt mit dem Ganzen das Verbrennungsrohr, dessen Füllung sich bereits in glühendem Zustande zu befinden hat. Das offene Ende des Flüssigkeitsröhrchens soll von der glühenden Platinblechrolle desto weiter abstehen, je flüchtiger die Substanz ist. Durch die von rechts kommende strahlende Wärme wird das rechte Ende der Flüssigkeitssäule zur allmählichen Verdampfung gebracht. Die Flammen unter dem Schiffchen dürfen niemals so grofs gemacht werden, dafs das Flüssigkeitsröhrchen weich wird und sich biegt. Ist die Flüssigkeit bis zum Platinstreifen zurückgerückt, so ist die Verbrennung zu Ende; jetzt werden auch die Brenner unter dem Schiffchen angezündet und dieser Teil des Rohres zur schwachen Rotglut gebracht, wobei noch eine halbe Stunde lang Sauerstoff in gleicher Stärke durchgeleitet wird. Hierauf werden die Brenner ausgelöscht, der Sauerstoffstrom so weit reduziert, dafs nur eine Blase per Sekunde sichtbar wird, und zur Entleerung des Absorptionsapparates geschritten. Zu diesem Behufe wird das rechte Ende des Verbrennungsrohres etwas aus dem Ofen herausgezogen und das vorgelegte Kölbchen entfernt; sofort wird ein Becherglas darunter gestellt und die im Rohraufsatze befindliche, durch Jod in der unteren Lage gefärbte Flüssigkeit in dasselbe durch viermaliges Eingiefsen von Wasser gespült. Darauf wird noch das äufsere und innere Ende des Verbrennungsrohres rein ausgewaschen; die Wasch- und Absorptionsflüssigkeiten vereinigt man in einem Kölbchen und titriert das durch Brom frei gemachte Jod mit einer Zehntelnormallösung von Natriumthiosulfat.

Es wird zwar bei dieser Bestimmung vom Platin eine Spur Brom, resp. Chlor zurückgehalten; dieselbe ist aber so klein, dafs ein bis zwei Tropfen Thiosulfatlösung dieser Menge entsprechen, auch wird dieser Fehler dadurch ausgeglichen, dafs man bei mehreren

hintereinander ausgeführten Analysen desselben Körpers immer um so viel mehr Brom bekommen muſs, als das Platin vorher zurückgehalten hat.

Versuche, dieses jodometrische Verfahren auch bei Chlorverbindungen durchzuführen, scheiterten an der Schwierigkeit, die Salzsäure vollständig zu verbrennen. Für die Analyse der Chlorverbindungen muſs das Wasserstoffhyperoxyd als Absorptionsmittel beibehalten werden. (Monatsh. f. Chem. **6**. 447—54. 5. Juni. [11. Juli.])

H. Hager, *Chemische Reaktion zum Nachweise des Terpentinöls.* (Pharm. Centralh. **26**. 430—32.)

Edmund Praël, *Prüfung der im Handel vorkommenden Sorten von Balsamum Copaïvae.* (Arch. Pharm. [3.] **23**. 735—54.)

A. Audoynaud, *Nachweisung einer Verfälschung des Olivenöls.* Das Olivenöl wird nicht selten mit Sesam-, Erdnuſs-, Baumwollsamen- und Mohnöl verfälscht. Die physikalischen Proben (Dichtigkeit, Ausdehnung, Erhöhung der Temperatur durch Säuren etc.) sind ungenügend, und auch die chemischen, besonders diejenigen, welche die Farbstoffe der Öle durch Anwendung gewisser Reagenzien verändern, liefern keine sicheren Resultate. Der Vf. empfiehlt folgendes Verfahren.

Man nimmt eine Probierröhre von 15 cm Länge und 15 cm Durchmesser, geteilt in Kubikzentimeter, miſst darin 2 ccm des zu untersuchenden Olivenöles ab, fügt 0,1 g gepulvertes Kaliumdichromat hinzu, schüttelt einige Augenblicke und vermischt dann die Flüssigkeit mit Salpeterschwefelsäure, so daſs ein Gesamtvolum von 4 ccm entsteht. Hierauf schüttelt man von neuem, die Flüssigkeit wird braunrot; nach ein bis zwei Minuten Ruhe setzt man gewöhnlichen Äther von 65° hinzu, so daſs 5 ccm Flüssigkeit resultieren. Durch neues Umschütteln vermischt man das Ganze. Die grünliche Flüssigkeit scheint sich in zwei Schichten teilen zu wollen, aber nach einigen Augenblicken tritt ein lebhaftes Aufbrausen ein; es entweichen salpetrige Dämpfe, und zuletzt schwimmt das Öl oben auf, wobei es eine bestimmte Färbung annimmt. War das Olivenöl rein, so ist die aufschwimmende Schicht grün, enthält es aber mindestens 5 p. c. der obengenannten Öle, so geht die Farbe in grüngelb und gelb, ja sogar in rotgelb über, je nach der Natur und der Menge des fremden Öles. Um diese Farben besser unterscheiden zu können, füllt man die Röhre bis zum zehnten Teilstrich mit Wasser auf, das Öl steigt dann empor und behält seine Färbung mehrere Stunden lang; der Vf. hat diese Probe mit Olivenöl sehr verschiedenen Ursprungs wiederholt. Die Sicherheit und Glattheit der Resultate gestattet, eine Probe in 15—20 Minuten auszuführen und mit Sicherheit eine Verfälschung von 5 p. c. nachzuweisen. (C. r. **101**. 752—53. [19.*] Oktober.)

H. Beckurts und **E. Kauder,** *Über Untersuchungen von gerösteten Cichorienwurzeln.* (Pharm. Centralh. **26**. 345—53.)

Bufalini, *Herstellung von Jodhämin behufs Nachweis von Blut.* Dieses Verfahren zieht Vf. dem TEICHMANN'schen vor, weil bei letzterem die entstehenden Chlornatriumkrystalle vielfach unbequem werden. Er empfiehlt, in folgender Weise zu operieren: Das Blut oder der wässerige Auszug eines Blutfleckens wird mit einem Tropfen Jodtinktur und sehr wenig Essigsäure versetzt, von dieser Mischung ein Tropfen auf einen Objektträger gebracht und während des wiederholten Durchziehens durch die Flamme mittels einer feinen Pipette allmählich die Menge von acht bis zehn Tropfen Essigsäure zugegeben, um die Einwirkung zu verlängern. Man erhält dadurch in ein bis zwei Minuten mit absoluter Sicherheit Krystalle von Jodhämin, welche in Canadabalsam eingeschlossen werden. (Ann. di Chim. med. farm. 1885. 291; Arch. Pharm. [3.] **23**. 682.)

Curtman, *Nachweis der Salicylsäure durch Synthese des Gaultheriaöles.* Die meisten Methoden zum Nachweis der Salicylsäure basieren auf der Bildung von Phenolderivaten und lassen daher nicht wohl zu, dieselbe von Phenol oder dessen Verbindungen zu unterscheiden. Nur wenige sind bekannt, welche die Salicylsäure als solche kennzeichnen, darunter die grüne Färbung mit Kupfersulfat und die Erzeugung von Methylsalicylat (Gaultheriaöl). Die letztere Methode ist nicht nur sehr überzeugend durch den eigenartigen Geruch des Produktes, sondern auch auf sehr kleine Mengen anwendbar. Nach dem Vf. verfährt man so, daſs man der Probe etwa 1 ccm Methylalkohol und dann vorsichtig etwa $^1/_2$ ccm konzentrierte Schwefelsäure zusetzt. Nach kurzem Kochen stellt man das Proberöhrchen für einige Minuten bei seite und erhitzt dann nochmals. Der Geruch von Methylsalicylat wird jetzt deutlich zu erkennen sein, wenn auch nur z. B. 1 mg salicylsaures Natron zugegen war, und ist am besten beim Umgieſsen der Flüssigkeit aus einem Röhrchen in ein anderes zu beobachten. Äthylalkohol giebt das ähnlich riechende Äthylsalicylat, erheischt aber etwas längere Digestion, etwa 15 Minuten. Die Methode ist keineswegs neu, wurde aber bisher mehr als Kuriosum betrachtet und nicht zur Erkennung von geringen Mengen von Salicylsäure zur Anwendung gebracht. (Amer. Pharm. Rundschau. **3**. 153; Arch. Pharm. [3.] **23**. 711.)

Kleine Mitteilungen.

Moderne Bronzelegierungen für technische Zwecke, von PERRY F. NURSEY. Mit Rücksicht auf die vielen verschiedenen Bronzearten, die in den letzten Jahren erzeugt worden sind, und die von den alten Legierungen sehr abweichende Eigenschaften haben und im Hinblick auf die mannigfaltigen Zwecke, zu denen sie verwendet werden, und für welche sie in vielen Fällen das Eisen und selbst den Stahl verdrängt haben, würde es durchaus nicht unpassend sein, unsere heutige Zeit als das neue Bronzezeitalter in vorgeschrittener Form zu bezeichnen. Die reine einfache Bronze besteht, wie die antike Bronze, aus einer Legierung von Kupfer und Zinn; zu dieser können noch andere Metalle, wie Zink, Blei, Phosphor, Mangan, Silicium und Eisen hinzutreten, ohne dafs das Produkt die Bezeichnung als Bronze verliert, vorausgesetzt, dafs Kupfer und Zinn die Hauptbestandteile bleiben.

Die moderne Entwicklung der Bronzefabrikation besteht nun gerade in dem Zusatze gewisser Mengen der oben genannten metallischen Substanzen zu der reinen einfachen Bronze und wir haben dadurch einige der nützlichsten und gleichzeitig der merkwürdigsten Legierungen erhalten. Es lassen sich nicht weniger als elf verschiedene Arten unterscheiden, die sämtlich in der Maschinentechnik Verwendung finden; dies sind Phosphorbronze, Siliciumbronze, Manganbronze, Deltametall, Phosphorkupfer, Phosphormanganbronze, Phosphorbleibronze, Phosphorzinn, Aluminiumbronze, Silberoid und Kobaltbronze, die im folgenden näher besprochen werden sollen.

Allgemein sei bemerkt, dafs die Wirkung des Phosphors auf Kupferlegierungen hauptsächlich in seinen reduzierenden Eigenschaften beruht, infolge welcher der von dem geschmolzenen Metalle absorbierte Sauerstoff entfernt und dem Metall dasjenige Mafs an Homogenität, Festigkeit und Zähigkeit verliehen wird, welches dem chemisch reinen Metall eigen ist.

Phosphorbronze. Dieselbe, von Dr. KÜNZEL in Blasewitz bei Dresden erfunden und 1873 zuerst durch die Phosphor-Bronze-Company im England eingeführt, besteht aus Kupfer, Zinn, Phosphor und anderen Bestandteilen in bestimmten Mischungsverhältnissen und kann, je nach Wechsel in den letzteren, entweder so weich wie Kupfer, so zäh wie Eisen oder so hart wie Stahl hergestellt werden. Überall, wo es auf Festigkeit, Zähigkeit und Dauerhaftigkeit ankommt, erweist sich Phosphorbronze viel geeigneter, als Eisen und Stahl. Die Zahl der Anwendungen dieser Bronze ist Legion; obenan steht die Herstellung von Draht, Stangen, Röhren, Blechen, gegossenen Ornamenten, Schiffsschrauben, Cylindern, Ventilen, Lagern, Buchsen und anderen der Reibung ausgesetzten Maschinenteilen.

Phosphorbronze hat den Vorteil, dafs sie durch wiederholte Stöfse und Biegungen nicht krystallinisch wird; sie ist daher besonders zur Anfertigung von Drahtseilen geeignet, und da sie weder durch rostbildende Flüssigkeiten, wie man sie in Gruben findet, noch durch die Atmosphäre angegriffen wird, so bleibt der Metallwert stets erhalten.

In Vergleich zum Kupfer wird Phosphorbronze durch Schwefelsäure und Seewasser bedeutend weniger angegriffen. Um jede Beimischung von anderen Metallen zu vermeiden, verwendet man bei der Herstellung von Gufsstücken aus Phosphorbronzelegierungen nur neue oder ganz reine Graphitschmelztiegel.

Siliciumbronze. Der Erfinder derselben ist LAZARE WEILER in Angoulême, welcher durch eingehende Versuche gefunden hatte, dafs bei Ersetzung des Phosphors durch Silicium in der Phosphorbronze Telegraphen- und Telephonleitungsdrähte eine bedeutend gröfsere Leitungsfähigkeit und dieselbe Zerreifsungsfestigkeit erlangen. Aufserdem ist der Draht viel leichter und soll die Eigenschaft haben, dafs er, wenn er reifst, nicht zu Boden fällt, sondern infolge seiner grofsen Elastizität bis an die nächste Befestigungsstelle zurückspringt und sich hier zusammenrollt.

Manganbronze. Die Manganbronze gehört zu derjenigen Klasse von Bronzen, welche Eisen in der einen oder anderen Form enthalten. Erst im Jahre 1876 ist es P. M. PARSONS gelungen, eine brauchbare Manganbronze herzustellen, die der Erfinder dadurch erhielt, dafs er Kupfer mit kleinen Mengen Ferromangan legierte und dieses Material dort verwendete, wo Kupfer die Grundlage bildet. Das Ferromangan wird in einem besonderen Schmelztiegel geschmolzen und dem geschmolzenen Kupfer zugesetzt; der Effekt ist ähnlich demjenigen, der durch den Zusatz von Ferromangan zu dem entkohlten Eisen im Bessemerkonverter erzielt wird. Das Mangan macht das Metall in derselben Weise wie der Phosphor dicht und homogen.

Für den Markt werden fünf verschiedene Qualitäten von Manganbronze fabriziert und kommen in der mannigfachsten Weise zur Anwendung. Die wichtigste Verwendung geschieht für Schiffsschrauben.

Von den übrigen Bronzearten sind anzuführen: das Phosphorkupfer, zuerst von W. G. OTTO in Darmstadt zum Zwecke einer leichteren Fabrikation der Phosphorbronze und aller Arten Kupferlegierungen hergestellt; die Phosphormanganbronze, die Phosphorbleibronze, zuerst gegen Mitte 1881 in England durch H. KÜHNE & Co. in Löbtau bei Dresden eingeführt, und die

unter dem Namen Phosphorzinn von BILLINGTON & NEWTON als Zusatz bei Herstellung von Phosphorbronze verkaufte Legierung, über welche letztere drei kleine positive Angaben und Versuchsresultate vorliegen. Sodann noch die von WIGGIN & Co. in Birmingham dargestellte Cobaltbronze, eine Legierung von Kupfer und Kobalt mit Zink, Zinn oder Blei und das Silberoid (Cu, Ni, Zn etc.).

Diese sind gröfstenteils Erfindungen der jüngsten Zeit, so dafs von den meisten keine nähere Auskunft erteilt werden kann, welche jedoch zu den verschiedenartigsten Zwecken verwendet werden, bei denen es besonders auf die Farbe der Legierung, auf eine nicht oxydierende, glänzende Oberfläche oder Politur ankommt. (Vortrag, gehalten in der Society of Engineers; D. Ind.-Ztg. **26.** 306.)

Der höchste Schornstein. Auf der Bleihütte des Mechernicher Bergwerks-Aktien-Vereins wurde im Sommer vorigen Jahre mit dem Baue eines neuen Schornsteines begonnen, welcher vor Eintritt der Herbststürme die Höhe von 23 m erreichte. Am 14. April d. J. wurde der Weiterbau wieder aufgenommen und am 19. September bei einer Gesamthöhe von 134,6 m beendet. Derselbe ist in folgenden Abmessungen ausgeführt: Der Grundbau aus Bruchsteinen, 11 m im Quadrat, hat die Höhe von 3,5 m; der Sockel, 10 m im Quadrat, nebst dem aus dem Viereck ins Achteck übergehenden Teile aus Ringofenziegelsteinen bestehend, hat die Höhe von 10 m, und der Schaft, in runder Form aus Radialsteinen ausgeführt, ist 121,1 m hoch; mithin beträgt die Gesamthöhe 134,6 m. Der äufsere Durchmesser des Schaftes beträgt unten 7,5, oben 3,5 m; der innere Durchmesser unten 3,5 und oben 3 m. Da nun der berühmte Schornstein der chemischen Fabrik St. Rollox zu Glasgow eine Gesamthöhe von 132,5 m hat, so dürfte die Ehre des Besitzes des höchsten Schornsteines nunmehr Deutschland zufallen. (Kölnische Zeitung; Pol. Journ. **258.** 140.)

Ersatz des Kaliumdichromats durch Natriumdichromat in der Chromsäurebatterie. Bei Gelegenheit der in dem Magazine „Du bon Marché" zu Paris angestellten Beleuchtungsversuche mit Hilfe von Chromsäurebatterien ergab sich die Frage, ob es nicht vorteilhafter sei, anstatt des gebräuchlichen doppeltchromsauren Kalis doppeltchromsaures Natron zur Erzeugung der Chromsäure zu verwenden. Das letztere hat den Vorzug gröfserer Löslichkeit bei erheblich geringerem Preise; es enthält überdies ein gegebenes Gewicht doppelchromsauren Natrons eine weit gröfsere Menge des Elementes, welches in diesem Falle als wirksam in Frage kommt, der Chromsäure, als das Kalisalz. Diese Chromsäure bedarf, um neutralisiert zu werden, der Hälfte ihres Gewichtes Kali, dagegen nur ein Dritteil Natron. 100 Tle. doppeltchromsaures Kali enthalten 68 Tle. Chromsäure, 100 Tle. doppeltchromsaures Natron 77 Tle. Chromsäure. Da das Dichromat im allgemeinen durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das neutrale Chromat hergestellt wird, so ergiebt sich bei Verwendung des Natronsalzes auch eine Ersparnis an Schwefelsäure.

Es ist augenscheinlich, dafs das letztere Salz vom ökonomischen Standpunkte aus den Vorzug verdient. Es bleibt nur die Frage offen, wie sich die Leitungsfähigkeit desselben zu dem des Kalisalzes verhält. (Moniteur industriel. 1885. 5.)

Über das Jodol, von WOLFF. Dieses neue Präparat ist von CIAMICIAN und DENNSTEDT bekannt gemacht worden (Ber. Chem. Ges. 1883). Es entsteht bei der Einwirkung von Jod, im Vorhandensein von Kali causticum auf das Pyrrol C_4H_5N. Seine chemische Zusammensetzung entspricht der Formel C_4J_4NH. Der Körper besitzt die Eigenschaft einer schwachen Säure und kann in dieser Beziehung mit den Phenolen verglichen werden. Es ist im Handel noch nicht vorhanden, kann aber, nach Angabe von E. HEPP, zu ca. den gleichen Preisen wie das Jodoform nach seiner Präparationsmethode geliefert werden. Die Muster, welche dem Vf. zur Verfügung gestellt wurden, zeigten folgende physikalische und chemische Eigenschaften: graubraunes Pulver (reineres Jod wird um so weifser), amorph, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, löslich dagegen in warmem Spiritus, Äther und Acidum aceticum. Das Präparat wird durch die Einwirkung des Lichtes langsam zersetzt, ist stabil bei einer Temperatur von 100° C., zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 140—150° C. Schwefelsäure zersetzt das Präparat nur sehr langsam, oder auch rasch beim Erhitzen, unter Ausscheidung von freiem Jod.

Löslich ist das Präparat in einer alkoholischen Natronlösung, welche durch schwache Säuren (CO_2) gefällt wird, wenn Wasser, das die alkoholische Sodalösung nicht fällt, hinzugefügt wird. Das Präparat enthält 89 p. c. Jod und ist vollständig geruchlos. Aufserdem wurde die leichte Löslichkeit des Jodols in Öl konstatiert, und wurde zu physiologischen Experimenten speziell diese Lösung versucht. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Strafsburg 1885. 446—47.)

Wasserglas als Füllungsmittel für Seifen. Der Verbrauch von Wasserglas in deutschen Seifenfabriken reduziert sich auf 10 p. c. zu Eschweger Seife, und mufs jeder erfahrene Sieder sich sagen, dafs die Ansprüche, welche man an die fertige Ware hierbei macht, einen

viel höheren Prozentsatz nicht zulassen, weil sonst die Ausbildung unmöglich wird. Erkenntnis dafür erlangt man andererseits erst recht, sobald man Kernseifen damit vermehren gelernt hat; denn läfst Wasserglas eine Seife beim Vermehren kernseifenartig, so wirkt dasselbe nicht in guter Eigenschaft, es tritt sehr bald der Zeitpunkt ein, dafs die Seife nafs wird, sich absetzt und das Wasserglas ausscheidet; das liegt aber nicht am Wasserglas, sondern an der Seife selbst. Wirkt dagegen Wasserglas bindend, macht es die Seife leimartig, so können die höchsten Prozentsätze angewendet werden, die Seife bleibt trocken und glänzend. Das Wasserglas als solches bleibt intakt, es zerlegt sich nicht, was man beim Waschen und Auflösen solcher Seifen beobachten kann. Die Vermehrung der Seifen beruht wohl kaum auf den zur Anwendung empfohlenen Füllungsmitteln, denn Wasser thut es auf alle Fälle am besten in denjenigen Fällen, wo das Füllungsmittel nur als Kürzungssalz angewendet werden kann; sobald jedoch die Vermehrung eine höhere werden soll, ohne dafs die Seife nicht äufserlich entstellt wird und auch nicht zu zu schnell austrocknet, müssen Vermehrungsmittel angewendet werden, die selbst schon in sich die Eigenschaften besitzen, nicht schnell zu vertrocknen, und da kann man empfehlen, was man will, es giebt vorläufig dann nur ein Mittel, was diese Eigenschaft besitzt, das ist Wasserglas. Welches Füllungsmittel bessere Waschfähighkeit besitzt, darüber zu streiten, ist wohl nicht möglich. (Seifenfabrikant. 1885. Nr. 15.)

Über Kala-Dammar und Lack daraus, von L. E. Andés. Unter jenen Dammararten, welche aus dem bei uns in Europa als Dammar — Katzenaugenharz — bekannten Harze in Indien produziert werden, ist der Kaladammar, auch schwarzer Dammar, einer der am häufigsten vorkommenden. Man glaubt, dafs Canarium strictum die gröfste Menge desselben liefert; dieser Baum ist auch in Malabar als schwarzen Dammar liefernd bekannt und in den Bergwäldern des Courtalusz- und Tinevellydistriktes heimisch. Die Bäume werden überall abgeschnitten, und zwar geschieht dies meist in der Weise, dafs eine grofse Anzahl vertikaler Einschnitte in die Rinde rings um den Fufs des Stammes gemacht werden; dann wird ein Feuer angemacht, der Baum hierdurch getötet und derselbe durch zwei Jahre sich selbst überlassen. Erst nach dieser Zeit wird das ausgetretene Harz gesammelt, und es erscheint dann in breiten, stalaktitischen Massen von schwarzer oder bräunlicher Farbe, deren Gestalt darauf hinzuweisen scheint, dafs es in einem sehr flüssigen Zustande war, als es über den Stamm des Baumes flofs. Bei durchfallendem Lichte ist das Harz gelblich- bis rötlichbraun, vollkommen homogen und hat glasglänzenden Bruch. Es ist unlöslich in kaltem, teilweise löslich in kochendem Alkohol, leicht löslich hingegen in Terpentinöl, ist also in diesen Eigenschaften identisch mit dem gewöhnlichen Dammar. Die Lösung des Kaladammar in Terpentinöl ist in dünnen Schichten gelb, in Masse jedoch dunkel; der trocknen Destillation unterworfen, liefert er 78 p. c. eines Öles, welches am meisten mit dem gewöhnlichen Harzöle Ähnlichkeit hat. In Indien findet dasselbe zur Bereitung von Lacken, zum Kalfatern der Schiffe und als Beleuchtungsmaterial Anwendung; auch medizinisch soll es hier und da gebraucht werden. Es eignet sich seines billigen Preises halber vorzüglich zur Darstellung hellgelber Lacke, und verfährt man dabei wie folgt: In einen entsprechend grofsen, gufseisernen, emaillierten Kessel wird das Quantum Kaladammar nebst 10 p. c. des zur Verwendung gelangenden Terpentinöls gefüllt, derselbe aufs Feuer gesetzt und langsam angefeuert. Die Masse kommt schnell in Flufs, beginnt infolge des Wassergehaltes des Harzes bald zu steigen und mufs nun, um ein Übersteigen zu verhindern, zeitweise niedergerührt werden. Der Kessel darf erst dann vom Feuer genommen werden, wenn der Inhalt nicht mehr schäumt, sondern klar geworden ist und ruhig siedet; man nimmt denselben nunmehr ab, läfst je nach der Menge, welche man bereitet hat, eine Viertelstunde oder länger abkühlen, setzt dann unter beständigem Umrühren das Terpentinöl zu, filtriert den erhaltenen Lack durch grobe Leinwand in entsprechende Lagergefäfse und überläfst denselben behufs vollständiger Klärung mehrere Wochen der Ruhe. Nach Verlauf dieser Zeit ist der Lack völlig hell geworden und dient nun für hellere Anstriche; er trocknet rasch, soll jedoch nur für innere Dekorationen gebraucht werden.

I.	Kaladammar	22 kg
	Terpentinöl	33 „
II.	Kaladammar	24 „
	dicker Terpentin	5 „
	Terpentinöl	27 „
III.	Kaladammar	23 „
	gebleichter Leinölfirnis	2 „
	Terpentinöl	24 „

Falls man nach den beiden letztgenannten Vorschriften arbeitet, bringt man den Kaladammar mit dem dicken Terpentin oder dem Leinölfirnis in den Kessel und gieſst mit dem vollen Quantum Terpentinöl ab. (N. Erfind. und Erfahr. 1885. 529.)

Platinoid, ein neues Metall für Widerstände, von MARTINO. BOTTOMLEY verlas vor einiger Zeit in der „Royal Society" einen Bericht über die von ihm geprüften Eigenschaften einer neuen Legierung. Diese Legierung, Platinoid genannt, ist eine Erfindung von MARTINO. Das Platinoid ist eine Art Neusilber mit einem Zusatze von 1—2 p. c. Wolfram. Letzterer wird als Phosphorwolfram zunächst mit einer gewissen Quantität Kupfer geschmolzen, dann wird Nickel, hierauf Zink und endlich der Rest Kupfer zugegeben. Behufs Beseitigung des Phosphors und eines Teiles des Wolframs, welche Körper sich als Schlacke ausscheiden, wird die so erhaltene Legierung mehrmals umgeschmolzen. Zuletzt erhält man eine Legierung von schöner, weifser Farbe, welche durch Polieren dem Silber sehr ähnlich wird und seinen Glanz sehr lange beibehält. Es hat sich herausgestellt, dafs Platinoid die Eigenschaften des Neusilbers in hohem Grade besitzt. Es hat nämlich einen sehr hohen Widerstand, und dieser Widerstand ändert sich wenig mit der Temperatur. Der Widerstand ist ungefähr $1^1/_2$ mal gröfser, als der des Neusilbers. Zur Bestimmung der Abhängigkeit desselben von der Temperatur wurde Platinoiddraht auf eine mit Gewinde versehene Holzspule gewunden und in einem Ölbade möglichst gleichmäfsig erwärmt. Die Versuche haben folgende Tabelle ergeben, in welcher der elektrische Widerstand bei 0° C. = 1 gesetzt ist.

Temperatur	Widerstand	Temperatur	Widerstand.
0° C.	1,0000	60° C.	1,0126
10	1,0024	70	1,0134
20	1,0044	80	1,0166
30	1,0066	90	1,0188
40	1,0075	100	1,0209
50	1,0097		

Hieraus berechnet sich eine mittlere Zunahme des Widerstandes zwischen 0° und 100° C. von 0,0209 p. c. für 1° C.; eine andere Drahtprobe ergab eine mittlere Zunahme von 0,022 für 1° C. Nach den Versuchen von MATTHIESSEN und den neueren Versuchen von Emo ist die prozentuale Widerstandszunahme bei Kupfer 0,38 p. c., bei Neusilber 0,044 p. c. Demnach wäre Platinoid in dieser Beziehung den anderen gebräuchlichen Drahtsorten überlegen und dürfte sich zur Konstruktion von Widerstandsspulen besonders empfehlen. (Ztschr. f. Elektrotechnik. S. 639.)

Beitrag zum Vergleich der Kosten zwischen elektrischem Glühlicht und Gasbeleuchtung. In der Regierungsdruckerei in Washington ist seit dem 1. Juli 1884 anstatt der bisherigen Gasbeleuchtung elektrisches Glühlicht eingeführt; die auf 1000 Normalkerzen Edisonlampen mit einer Maschinenkraft von 160 N. berechnete Anlage hat insgesamt 84 000 M. gekostet und wird zur Zeit nur bis zu 700 Lampen ausgenützt. Für den Betrieb (Tag und Nacht) sind erforderlich: ein Ingenieur, ein Gehülfe desselben und zwei Heizer.

In bezug auf die Lampenzahl stellt sich das Verhältnis zwischen Gas- und Glühlicht wie 7 : 4, d. h., es sind jetzt für die gleiche Anzahl von Arbeitsplätzen im Setzersaal 400 Glühlampen hinreichend, wo bisher 700 Gasflammen erforderlich waren. Die durchschnittliche Lebensdauer einer Edisonlampe hat sich zu 1035 Brennstunden ergeben.

Nach den sorgfältigen Betriebsaufzeichnungen während der Monate Januar, Februar und März d. J. ergaben sich folgende durchschnittliche Zahlen für einen Monat bei einem Betriebe von durchschnittlich 26 Tagen zu 22 Stunden und etwa 231 Lampen.

Gehalte und Löhne	1960 M.
Kohlen 39 Tonnen zu 12,8 M.	500 „
125 Lampen zu 3,56 M.	445 „
Öl	126 „
Verzinsung und Abschreibung $7^1/_2$ p. c. von 84 000 M.	630 „
	3661 M.,

wonach sich die Kosten für eine Brennstunde einer sechzehn Normalkerzenlampe auf durchschnittlich 2,77 Pfg. stellen, während bei Annahme eines Verbrauches von 180 l Gas für eine Flamme und Stunde und einem Preise von 22—23 Pfg. für 1 cbm Gas diese Kosten sich auf rund 4 Pfg. für Leuchtgas berechneten.

Für die Anwendung auf hiesige Verhältnisse dürften wohl einerseits der Preis des Leuchtgases und andererseits die hohen Kosten für Gehalte und Löhne einer erheblichen Einschränkung fähig sein. (Centralbl. d. Bauverw. 1885. Nr. 33; Ztschr. f. Elektrotechnik S. 672.)

Wassergas für häusliche und industrielle Zwecke, von OSTHUES. Der Vf. hielt in Dortmund einen Vortrag über die grofsen Vorteile, die uns das Wassergas an Stelle des jetzigen Leuchtgases zu bieten vermöchte. Bis jetzt war die Ansicht vorherrschend, dafs der einzige Kos-

kurrent des Leuchtgases für die nächste Zukunft das elektrische Licht sei; wie wir aber von dem Vortragenden belehrt wurden, scheint die praktische Verwendbarkeit des Wassergases den Vorzug zu verdienen, da dasselbe in Rohrleitungen gelegt, unser jetziges Leuchtgas nicht nur an Leuchtkraft und Billigkeit weit übertrifft, sondern auch das denkbar bequemste Feuerungsmittel für Küche und Wohnung abgiebt.

Um das Wassergas praktisch anzuwenden, kommt zunächst die Frage in Betracht, ob die Technik in der Gewinnung und Anwendung desselben bereits so weit vorgeschritten, dafs dasselbe allgemein in Gebrauch genommen werden kann. Diese Frage beantwortete der Vortragende in bejahendem Sinne.

Es wurde von ihm nachgewiesen, in wie geringem Grade der in der Kohle von der Natur gelieferte Wärmevorrat in unseren Feuerungsanlagen thatsächlich ausgenutzt wird. Die enormen Verluste, die auf 80—85 p. c. zu schätzen, sind vor allem durch die feste Form des Brennstoffes bedingt. Bei gasförmigem Brennstoff findet eine ungleich vollkommenere Ausnutzung der darin schlummernden Wärmemengen statt, weil hier die Beweglichkeit der Teilchen eine innige Mengung mit Luft gestattet, welche bei der trocknen Destillation, die bei gewöhnlicher Kohlenheizung wertvolle Brennstoffe unverbrannt entweichen läfst, nicht stattfindet.

Gasförmiger Brennstoff ist nur künstlich als Leuchtgas oder Generatorgas herzustellen. Redner legte dar, wie in das Leuchtgas nur 30 p. c., in das Generatorgas nur 70,5 p. c. der in der Kohle enthaltenen Wärmemengen übergehen, resp. für eine Centralheizung nutzbar gemacht werden können. Bezüglich des Leuchtgases ergiebt sich dies schon aus dem Umstande, dafs 50—60 p. c. als Koks und mehrere Prozent als Teer, Ammoniak etc. zurückbleiben, die für die Gasbereitung verloren sind. Das Generatorgas enthält (theoretisch) 34,3 p. c. brennbares Gas (Kohlenoxyd), der Rest von 65,7 p. c. ist unverbrennlicher Stickstoff. Generatorgas ist also ein Brennstoff mit 65,7 p. c. Asche. Das Wassergas besteht aus Kohlenoxyd und Wasserstoffgas, ist theoretisch stickstoff-, d. i. aschenfrei, und wie nachgewiesen wurde, wurden bei der Fabrikation 92 p. c. der in der Kohle enthaltenen Wärmemengen in das Gas überführt.

Das Ideal einer Centralheizung würde die Herstellung eines Gases sein, das bei hohem Brennwert aschenfrei ist. Dasselbe müfste von einer Centralfabrikationsstätte durch Röhren den Konsumenten zugeführt werden und zugleich als Leuchtgas dienen. Dies soll bei dem Wassergas erreicht werden. Das Wassergas wird in eisenummantelten geschlossenen runden Öfen aus Kokeklein oder Kohle hergestellt.

Der Ofen wird mit Brennmaterial gefüllt, das mittels Gebläse zur hellen Glut entflammt wird. Die abziehenden Gase werden zur Heizung von Regeneratoren und zur Dampferzeugung benutzt.

Ist der Ofen in Glut, so läfst man durch den Regenerator Dampf entströmen, der sich als überhitzter Dampf mit der glühenden Kohle im Generator zu Kohlenoxyd und Wasserstoff zersetzt. Das Wassergas wird in einem Gasometer aufgefangen und durch Röhren, wie jetzt das Leuchtgas, den Konsumenten zugeführt. In Amerika bestehen bereits mehr als 120 Wassergasanstalten. In New-York, wo mehrere Wassergasanstalten bestehen, produziert eine einzige bereits täglich über 100 000 cbm.

Die Heizkraft des Wassergases ist zwar schon längere Zeit bekannt, da es aber unzweckmäfsig wäre, in Privathäusern zwei Rohrleitungen, eine für Leuchtgas und eine für Heizgas anzulegen, so lag bis vor einem Jahre die ganze Frage der Anwendbarkeit in der Aufgabe, das Wassergas auch leuchtfähig zu machen. In Amerika half man sich mit den dort so billigen Petroleumrückständen, um das Wassergas mit leuchtendem Kohlenwasserstoff zu schwängern. Diese Prozedur ist aber in Europa nicht anwendbar. Erst seit einem Jahre ist durch die Erfindung der Glühkörper die Einführung des Wassergases in Europa möglich gemacht, und läfst diese das amerikanische Verfahren nur noch als einen Notbehelf erscheinen.

Um das Wassergas leuchtend zu machen, hängt man jetzt Glühkörper aus Magnesia ein, die eine Brenndauer von 80—100 Stunden haben. Das Licht ist rein weifs, bei gleichem Gaskonsum etwa 10 p. c. stärker als das Leuchtgaslicht, und nicht flackernd.

Seit einem Jahre ist auf dem Walzwerk von Schulz, Knaudt & Co. in Essen die Wassergasfabrikation eingerichtet. Das Gas wird dort zu technischen Zwecken und zur Beleuchtung der ausgedehnten Fabrikräume benutzt. Als Brennmaterial dient das aus der Schweifs- und Puddelofenasche ausgewaschene Kokeklein. Das Heifsblasen des Apparats dauert zehn Minuten, die Gasfabrikation vier bis fünf Minuten.

Es werden in Essen täglich 6000 cbm produziert. Das Reinigen des Ofens von Asche und Schlacke erfolgt zweimal täglich und dauert etwa acht bis zehn Minuten. Zur Bedienung des Apparates sind zwei Mann erforderlich. Der Apparat kann mehrere Tage unbenutzt stehen und dann in wenig Stunden wieder angeblasen werden.

Die Kosten eines Apparates für 12 000 cbm tägliche Produktion mit Vorrichtung zum Reinigen des Gases für Leuchtzwecke betragen 55 000 M. Die Umwandlung der bestehenden Leuchtgas- in Wassergasfabriken bietet keine Schwierigkeiten, es sind nur die Apparate aufzustellen;

die Reinigungsvorrichtungen, Rohrleitungen, Gasometer werden nicht verändert. Die Kosten des Wassergases setzen sich zusammen aus den Kosten für Brennstoff, Arbeitslohn und Amortisation. Aus 1 kg des in Essen verwendeten Brennstoffes wird 1 cbm Gas erzeugt. Aus 1 kg Kohle erzeugt man bereits 1,5 cbm Gas. Der Brennstoff kostet in Essen etwa 5 M. pro t, also kostet das Gas an Brennstoff 0,5 Pfg. Unter ungünstigen Verhältnissen, wo der Brennstoff etwa 10 M. pro t kostet, würde der Kubikmeter Gas zu 1 Pfg. kommen.

Die Arbeitslöhne und Kosten der Amortisation betragen etwa 0,25—1 Pfg. pro Kubikmeter Gas, so dafs sich also die Gestehungskosten des Gases auf 1—2 Pfg. belaufen.

Die ausgesprochene Befürchtung, das Gas könne wegen seines nur schwachen Geruches gefährlicher sein als Leuchtgas, ist unbegründet. Das Gas ist keineswegs geruchlos, und es ist leicht, dasselbe mit penetrantestem und permanentestem Geruch herzustellen. Die Wassergasbereitung war als wertlos aufgegeben. Den Erfindern der neuen Apparate, STRONG und DWIGHT, und den deutschen Ingenieuren QUAGLIO, BLASS, KNAUDT u. a., besonders auch dem Erfinder der Glühkörper, dem Schweden FAHNEJELM, gebührt das Verdienst, dieselbe so weit gefördert zu haben, dafs die allgemeine Einführung und Benutzung zu technischen Zwecken möglich geworden. (D. Leinenind.; D. Ind.-Ztg. **26.** 857—58.)

Eine neue Fehling'sche Lösung, von SCHMIEDEBERG. Die Darstellung dieser FEHLING'schen Lösung geschieht wie folgt: 34,632 g krystallisiertes Kupfersulfat werden in ca. 200 ccm Wasser gelöst. Weiter löst man 16,0 g Mannit in ca. 100 ccm Wasser, mischt beide Lösungen und fügt zu der Mischung 480 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,145. Alsdann wird die Lösung auf 1 l verdünnt. Ist die Mischung aus reinem Mannit hergestellt, so hat sie vor der gewöhnlichen, mit Seignettesalz bereiteten, den Vorzug grofser Haltbarkeit. Selbst wenn nach sehr langem Stehen bei Zimmertemperatur, anscheinend infolge von Verunreinigungen, sich am Boden des Glases ein wenig Kupferoxydul abgeschieden hat, bleibt die darüber stehende Lösung beim Kochen unverändert und kann mit grofsem Vorteil zu quantitativen Untersuchungen auf Zucker verwendet werden. (Chemiker-Zeitung 1885. 1432.)

Spektroskopisches Verhalten der fetten Öle, von DOUMER. Der Vf. teilt die fetten Öle nach ihrem spektroskopischen Verhalten in vier Klassen: 1. Öle, welche das Spektrum des Chlorophylls zeigen — Oliven-, Hanf-, Nufsöl. 2. Öle, welche kein Absorptionsspektrum aufweisen — Ricinus-, Süfsmandel-, Bittermandelöl. 3. Öle, welche sämtliche chemisch wirksame Strahlen des Spektrums absorbieren (sichtbar sind Rot, Orange, Gelb und ungefähr die Hälfte von Grün) — Lein-, Rübsen-, Senföl. 4. Öle, welche nur einen Teil der chemischen Strahlen absorbieren (eine Modifikation von No. 3) — Sesam-, Mohn-, Baumwollsamenöl. (Analyst 1885. 148.)

Inhalt: Andés, L. E., Kala-Dammar 957. — Audoynaud, A., Nachw. von Verfälschungen des Olivenöls 954. — Beckurts, H. und E. Kauder, geröstete Cichorienwurzeln 954. — de Bruyn, C. A. L., Äthenylglykolsäure 950. — Bufalini, Jodhämin zum Nachw. von Blut 954. — Cabella, A. G., Derivate der Phenylzimmtsäure 946. — Clermont, A., Trichloressigsäure 949. — Curatolo, T., Sulfinsäuren des Phenylcumarins 947. — Curtman, Nachw. der Salicylsäure 954. — Doumer, Spektroskopisches Verhalten der fetten Öle 960. — Dubernard, Volumetr. Bestimmung des Kaliums 951. — Ehrenberg, A., Natriumfulminat 948. — Ersatz des Kaliumdichromats durch Natriumdichromat in der Chromsäurebatterie 956. — Hager, H., Chemische Reaktion zum Nachw. des Terpentinöls 954. — Kosten von elektrischem Glühlicht und Gasbeleuchtung 958. — Kretschmar, M., Bestimmung von Eisen und Aluminium bei Gegenwart von Phosphorsäure 952. — Leone, T., Verseifung des Naphtylcyanids 947. — Mares, Ausscheidung des indigschwefelsauren Natrons 947. — Margary, L., Derivate des α- und β-Naphtolazobenzols 947. — Martino, Platinoid 958. — Nursey, P. F., Moderne Bronzelegierungen 955. — Osthues, Wassergas 958. — Pfungst, A., Versuche über Nitromethan 947. — Prall, A., Balsamum Copaïvae 954. — Van Riemsdijk, A. D., Bestimmung des Platins in seinen Legierungen mit Gold und Silber 952. — Schmiedeberg, Eine neue Fehling'sche Lösung 960. — Schornstein, höchster 956. — Seidel, M., Einw. von Chlorkohlensäureäther auf Phenyl- und Diphenylsulfoharnstoff 945. — Valentini, A., Synthese der p-Oxymethyloxyphenylzimmtsäure 946. — Wasserglas 956. — Wolff, Jodol 956. — Zulkowsky, C., Bestimmung der Halogene organischer Körper 953.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Damit keine Unterbrechung in der Zusendung erfolge, wird um gef. umgehende Bestellung für den neuen Jahrgang ersucht.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 52. **Chemisches** 30. Dezember 1885.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVI. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

C. A. Lobry de Bruyn, *Bildung von Kondensationsprodukten des Akroleïns.* Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Cyankalium eine ätherische Lösung von Akroleïn, so beginnt nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach den Konzentrationsverhältnissen, der Äther zu sieden. Die Reaktion dauert eine viertel oder halbe Stunde. Man bemerkt, daſs aus der ätherischen Lösung etwas in die Cyankaliumlösung übergeht, da sich in letzterer Streifen zeigen, ähnlich wie bei einem Gemenge einer Zuckerlösung mit Wasser. Der Äther enthält weder Akroleïn, noch einen anderen Körper, und die wässerige Lösung wird mehr oder weniger sirupartig und gelb. Man setzt das gleiche Volum Alkohol, hierauf soviel verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis kein Kaliumsulfat mehr abgeschieden wird, und zuletzt etwas Bariumcarbonat, um die überschüssige Schwefelsäure zu neutralisieren. Durch Filtrieren, Abdampfen im Wasserbad und Trocknen im Vakuum erhält man eine dicke, gelbliche, in Wasser lösliche Masse.

Mit einer schwachen Kalilösung beobachtet man dieselben Erscheinungen.

Versetzt man das Akroleïn mit seinem zweifachen Volum verdünnter Schwefelsäure (1 : 2), so schwimmt ersteres obenauf. Nach einigen Tagen hat sich die Akroleïnschicht vermindert und verschwindet zuletzt nach wiederholtem Schütteln vollständig. Das Gesamtvolum der Flüssigkeit ist kleiner geworden. Nach dem Verdünnen der schwach gelb gefärbten Flüssigkeit befreit man sie mittels Bariumcarbonat von der Schwefelsäure und erhält so nach dem Filtrieren, Abdampfen und Trocknen im Vakuum eine gelbliche, dickliche Flüssigkeit, welche vielleicht identisch mit der obenbeschriebenen ist.

Sie ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, Benzin, Chloroform, Äther und absolutem Alkohol, wenig löslich in verdünntem Alkohol und leicht löslich in Wasser, sie läſst sich weder bei gewöhnlichem Druck, noch im Vakuum destillieren, sondern giebt Wasser ab, welches nach Akroleïn riecht. Die wässerige Lösung reduziert in der Wärme ammoniakalisches Silberoxyd unter Bildung eines Spiegels.

Verdünnte Salzsäure wirkt auf Akroleïn in anderer Weise, als konzentrierte Salzsäure. Erstere verhält sich wie verdünnte Schwefelsäure. 10 g Akroleïn wurden mit 2 Vol. verdünnter Salzsäure (1 Vol. Säure von 40 p. c. und 2 Vol. Wasser) versetzt und geschüttelt, wobei sie sich langsam mischten. Das Volum vermindert sich unter Entwicklung von Wärme. Nach einem Tage ist das Akroleïn verschwunden, die Volumverminderung beträgt ungefähr 2 ccm. Das gebildete Produkt wurde nicht isoliert. Mischt man das Akroleïn mit konzentrierter Salzsäure (40 p. c.), so tritt beträchtliche Wärmeentwicklung ein, die Flüssigkeit trübt sich unter Zusammenziehung, und nach einiger Zeit scheidet sich am Boden des Gefäſses eine Flüssigkeit ab, wahrscheinlich β-Chlorpropionaldehyd oder ein Polymeres.

Gegen verdünnte Cyanwasserstoffsäure verhält sich das Akroleïn ähnlich. Es wurden 46 g Akroleïn mit 35 g verdünnter Cyanwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre erhitzt, in der Absicht, die Verbindung beider Körper zu bewirken. Nach einigen Stunden hatte sich die Akroleïnschicht vermindert, zugleich auch das Gesamtvolum. Nach 24 Stunden war die obere Schicht noch nicht vollständig verschwunden, allein beim Schütteln mischten

sich beide Flüssigkeiten. Das Volum nahm beträchtlich ab, und das Ganze wurde sirupartig. Im Vakuum über Schwefelsäure erhielt man eine dicke Flüssigkeit, welche verschieden von der durch Schwefelsäure erhaltenen ist, denn während letztere sich in Alkohol nicht löst, ist erstere leicht löslich darin.

Der Vf. hat noch ein Kondensationsprodukt des Akroleïns unter den Händen gehabt, welches in Chloroform löslich war, allein er kann die Umstände, unter denen sich dasselbe bildet, nicht angeben.

Wie man sieht, haben die oben mitgeteilten Thatsachen zur Zeit wenig Bedeutung, was ihnen aber ein grofses Interesse geben könnte, wäre der Umstand, dafs, wenn es gelingt, das Aldol des Akroleïns (oder eines von dessen Additionsprodukten, z. B. das Dibromid) darzustellen, ein erster Schritt zur Synthese der Glykose gethan sein würde, da die Formel des Akroleïnaldols $CH_2:CH.CHOH—CH:CH—CHO$ ist. (Recueil des trav. Chim. des Pays-Bas. **4**. 231—35. Oktober [August]. Leiden.)

W. Pfitzinger, *Über ein Dimethyltoluchinolin.* Wie C. Beyer (S. 877) gezeigt hat, entsteht aus Aceton, Paraldehyd und Anilin durch Behandlung mit Salzsäure ein Dimethylchinolin. Wendet man statt des Anilins p-Toluidin an, so resultiert eine Base von der Zusammensetzung eines Dimethyltoluchinolins. Dieselbe ist fest; sie schmilzt bei 63° und siedet bei 277—278° (unkorr.). Untersucht wurden bis jetzt nur einige Salze, deren Analysen obige Annahme von der Zusammensetzung der Base unzweideutig bestätigten. Das Pikrat, $(C_{12}H_{13}N)C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisiert in gelben Nadeln, die in Alkohol, auch in heifsem, sehr schwer löslich sind, aber leicht von siedendem Aceton aufgenommen werden. Das Dichromat, $(C_{12}H_{13}N)_2Cr_2O_7H_2$, fällt aus der schwefelsauren Lösung der Base nach Zusatz von dichromsaurem Kali in rotgelben Nadeln aus, welche bei 150° unter Bräunung sich zu zersetzen beginnen. Das salzsaure Dimethyltoluchinolin krystallisiert aus heifsem Wasser in langen farblosen Nadeln, die sich in Alkohol sehr leicht lösen; es schmilzt bei 260° unter Zersetzung. Das zugehörige Platindoppelsalz wird in gelben Nadeln erhalten; es enthält 2 Mol. Krystallwasser, hat demnach die Zusammensetzung: $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Übrigens ist das entwässerte Salz stark hygroskopisch. (Journ. prakt. Chem. **32**. 240. Ende August.)

Max Hönig und **Stanislaus Schubert**, *Über Ätherschwefelsäure einiger Kohlehydrate.* Cellulose und Stärke werden von konzentrierter Schwefelsäure beim Zusammenreiben unter Bildung von Schwefelsäureestern gelöst. Diese sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich dagegen in Äther. Sie bilden ferner im Wasser mehr oder weniger leicht lösliche Calcium-, Barium- und Bleisalze, welche aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol entweder in Form völlig amorpher oder krystallinisch erscheinender Niederschläge gefällt werden können. In den Bariumsalzen kommt in allen Fällen auf je zwei Atome Schwefel ein Atom Barium. Je nach der Temperatur, der Menge der Säure und der Dauer der Einwirkung, welche beim Zusammenreiben benutzt werden, entstehen Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung und von verschiedenen Drehungs- und Kupferreduktionsvermögen.

Es können unter verschiedenen Bedingungen Schwefelsäureverbindungen von zwar gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenem optischen Verhalten und Reduktionsvermögen entstehen. Diese isomeren Körper sind als gleichartige Verbindungen von verschiedenen Modifikationen (Dextrinen) der Cellulose und Stärke anzusehen. Die Bildung solcher Isomerien ist in erster Linie von der Temperatur, in zweiter Linie von der Dauer der Einwirkung abhängig.

Bei niederer Temperatur und kurzer Dauer der Einwirkung entstehen bei der Cellulose Verbindungen von sehr geringem Drehungsvermögen teils nach links, teils nach rechts, mit steigender Temperatur und Einwirkungsdauer nimmt das Rotationsvermögen nach rechts zu. Bei der Stärke stehen diese beiden Faktoren im umgekehrten Verhältnisse zum optischen Verhalten. Die Ablenkung des polarisierten Lichtes erfolgt stets nach rechts, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur und je kürzer die Dauer der Einwirkung war.

Die bei höherer Temperatur und längerer Einwirkungsdauer entstehenden Körper müssen als Schwefelsäureverbindungen von weitergehenden Modifikationen der Stärke und Cellulose angesehen werden und ihnen kommt im allgemeinen ein gröfseres Kupferreduktionsvermögen zu.

Mit der Zunahme der Säuremenge ist unter sonst gleichen Bedingungen die Bildung säurereicherer Verbindungen derselben Art bedingt. Es besteht jedoch keine Proportionalität zwischen der angewendeten und der in die Verbindung eingetretenen Säurequantität.

Die verschiedenen Schwefelsäureverbindungen der Stärke und Cellulose können allgemein durch die Formel $C_{6n}H_{10n}O_{5n-x}(SO_4)_x$ versinnlicht werden. Das Verhältnis zwischen x und n kann durch verschiedene Zahlen, deren Quotient aber stets kleiner als zwei ist, zum Ausdruck gebracht werden.

Die wässerigen Lösungen der freien Cellulose- und Stärkeschwefelsäuren zerlegen sich sehr allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, viel rascher hingegen in der Kochhitze unter succesivem Austritt von Schwefelsäure. Letztere wirkt unter Zuckerbildung verändernd auf das der Verbindung zu Grunde liegende Kohlenhydrat ein.

Beim Kochen der Barytsalzlösungen wird allmählich sämtliches Barium als Bariumsulfat unter gleichzeitiger Wasseraufnahme ausgeschieden, und die Lösung enthält dann die Schwefelsäureverbindung derselben Cellulose- und Stärkemodifikation mit halb so viel Säureresten als die ursprüngliche Substanz, entsprechend folgender Gleichung:

$$C_{6n}H_{10n-x}O_{5n-x}(SO_4ba)_x + \frac{x}{2} H_2O = C_{6n}H_{10n}O_{5n-\frac{x}{2}}(SO_4)_{\frac{x}{2}} + \frac{x}{2} BaSO_4.$$

In den alkoholischen Lösungen der freien Schwefelsäureverbindungen findet gleichfalls, und zwar viel rascher als in den wässerigen, ein allmählicher Abbau des Säurerestes unter Bildung von Äthylschwefelsäure statt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieser Prozeſs begrenzt durch die Bildung von sehr säurearmen, in Alkohol schwer löslichen Verbindungen, die in eigentümlichen, scheibchenartigen Formen zur Ausscheidung gelangen.

Diese letzterwähnten Verbindungen verlieren beim Kochen mit Alkohol den gesamten Säurerest, und es bleibt die in der ursprünglichen Verbindung enthaltene Modifikation der Cellulose und Stärke unverändert zurück.

Die alkoholischen Lösungen von Dextrose- und Galaktoseschwefelsäure scheiden bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls derartige säurearme Produkte von den gleichen Formen aus, die beim Kochen mit Alkohol Kohlenhydrate der Formel $C_6H_{10}O_5$ (Dextrine) liefern. (Monh. f. Chem. **6**. 708—49. Ende Oktober. [16. Juli.] Brünn, Technische Hochschule.)

Albert Colson, *Untersuchungen über die Substitutionen in den Methylbenzolen.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **6**. 86—135. September; C.-Bl. 1883. 215. 307. 519. 663; 1884. 668. 757; 1885. 6.)

Raphael Meldola, *Untersuchungen über sekundäre und tertiäre Azoverbindungen* (vgl. **34**. 327). In dieser Mitteilung beschreibt der Vf.:

1. *Einwirkung von Diazoparanitrobenzol auf Phenol:*
   p-Nitrobenzolazophenol, $(NO_2)^1.C_6H_4.N^1{:}N^4.C_6H_4(OH)^4$,
   p-Amidobenzolazophenol, $(NH_2)^1.C_6H_4.N^1{:}N^4.C_6H_4.(OH)^4$,
   Phenolazobenzolazophenol, $C_6H_4\langle N^1{:}N^4.C_6H_4.(OH)^4 / N^1{:}N^4.C_6H_4.(OH)^4$;
2. *Einwirkung von Diazoparanitrobenzol auf Resorcin:*
   p-Amidobenzolazoresorcin, $(NH_2)^1.C_6H_4.N^1{:}N^4.C_6H_3(OH)^3.OH$,
   Resorcinazobenzolazoresorcin, $C_6H_4\langle N^1{:}N^4.C_6H_3(OH)^3.(OH)^4 / N^1{:}N^4.C_6H_3(OH)^3.(OH)^4$;
3. *Einwirkung von Diazoparanitrobenzol auf die Naphtole.*
   p-Nitrobenzolazoalphanaphtol, $(NO_2)^1.C_6H_4.N^1{:}N^\alpha.C_{10}H_6.(OH)^\alpha$;
   p-Amidobenzolazoalphanaphtol, $(NH_2)^1.C_6H_4.N^1{:}N^\alpha.C_{10}H_6.(OH)^\alpha$;
   p-Nitrobenzolazobetanaphtol, $(NO_2)^1.C_6H_4.N^1{:}N^\alpha.C_{10}H_6.(OH)^\beta$,
   p-Amidobenzolazobetanaphtol, $(NH_2)^1.C_6H_4.N^1{:}N^\alpha.C_{10}H_6.(OH)^\beta$,
   α-Naphtolazobenzolazoalphanaphtol, $C_6H_4\langle N^1{:}N^\alpha.C_{10}H_6.(OH)^\alpha / N^4{:}N^\alpha.C_{10}H_6.(OH)^\alpha$,
   β-Naphtolazobenzolazobetanaphtol, $C_6H_4\langle N^1{:}N^\alpha.C_{10}H_6.(OH)^\beta / N^4{:}N^\alpha.C_{10}H_6.(OH)^\beta$,
   α-Naphtolazobenzolazobetanaphtol, $C_6H_4\langle N^1{:}N^\alpha.C_{10}H_6.(OH)^\alpha / N^4{:}N^\alpha.C_{10}H_6.(OH)^\beta$,
   α-Naphtolazobenzolazophenol, $C_6H_4\langle N^1{:}N^\alpha.C_{10}H_6.(OH)^\alpha / N^4{:}N^4.C_{10}H_4.(OH)^4$,
   α-Naphtolazobenzolazoresorcin, $C_6H_4\langle N^1{:}N^\alpha.C_{10}H_6.(OH)^\alpha / N^4{:}N^4.C_6H_3.(OH)^4$,
   β-Naphtolazobenzolazophenol, $C_6H_4\langle N^1{:}N^\alpha.C_{10}H_6.(OH)^\beta / N^4{:}N^4.C_6H_4.(OH)^4$,
   β-Naphtolazobenzolazoresorcin, $C_6H_4\langle N^1{:}N^\alpha.C_{10}H_6.(OH)^\beta / N^3{:}N^4.C_6H_3(OH)^3.(OH)^4$;
4. *Einwirkung von Diazoparanitrobenzol auf Salicylsäure.*
   p-Nitrobenzolazosalicylsäure, $(NO_2)^1.C_6H_4.N^1{:}N^4.C_6H_3(COOH)^2.(OH)^1$,
   p-Amidobenzolazosalicylsäure, $(NH_2)^1.C_6H_4.N^1{:}N^4.C_6H_3(COOH)^2.(OH)^1$,
   β-Naphtolazobenzolazosalicylsäure, $C_6H_4\langle N^1{:}N^\alpha.C_{10}H_6.(OH)^\beta / N^4{:}N^4.C_6H_3(COH)^2.(OH)^1$

(Journ. Chem. Soc. **47**. 657—68. September.)

B. Hötte, *Notiz über Phenylparamid.* Auf Veranlassung von E. von **Meyer** hat Vf. einige Versuche über das Verhalten subtituierter Ammoniake gegen Mellithsäure in der Hitze angestellt. Zunächst wurde ein Mol. Mellithsäure mit 6 Mol. Anilin im Rohre auf 160° während der Dauer von sechs bis sieben Stunden erhitzt. Als Produkt erhielt er eine weifse, amorphe Masse, welche bei längerem Stehen an der Luft eine schwach grünliche Färbung annahm. Dieser Körper verhält sich den meisten Lösungsmitteln gegenüber indifferent, nur von konzentrierter Schwefelsäure wird er unter starker Bräunung aufgenommen, während er durch Kochen damit Zersetzung erleidet. Die Analyse dieser Substanz welche bei 300° noch nicht schmilzt, zeigte, dafs sich bei obigem Prozesse *Phenylparamid*, $C_{30}H_{15}O_6H_3 = C_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)NC_6H_5\Big)_3$ gebildet habe.

Gleichzeitig hat Vf. auf anderem Wege das Phenylparamid dargestellt. Mellithsaures Ammon wurde mit überschüssigem Anilin auf 170° zwei Tage lang erhitzt, wobei viel Ammoniak entwich. Der auf diesem Wege aus beiden Agenzien erhaltene Körper zeigte, nachdem er einige Male mit Alkohol aufgekocht war, genau dasselbe Verhalten, wie das vorhin beschriebene Phenylparamid. Eine Stickstoffbestimmung desselben bestätigte diese Vermutung.

Der Bildungsprozefs des Phenylparamids aus Mellithsäure und Anilin kann durch folgende Gleichungen versinnlicht werden:

$$C_6(COOH)_6 + 6C_6H_5H_2N = C_6(COC_6H_5HN)_6 + 6H_2O.$$

$$C_6(COC_6H_5HN)_6 = C_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)C_6H_5N\Big)_3 + 3C_6H_7N.$$

Vf. wollte auch das dem Phenylparamid entsprechende Methylparamid darstellen, indem er eine wässerige, 30prozentige Methylaminlösung auf Mellithsäure in derselben Weise, wie schon erläutert, einwirken liefs. Als Produkt dieser Einwirkung erhielt er einen weifsen, in Wasser leicht löslichen Körper. Beim Übergiefsen desselben mit Kalilauge liefs ein sofortiges Auftreten von Methylamin darauf schliefsen, dafs nur saures Methylamin gebildet sei. (Journ. prakt. Chem. **32**. 238—39. Ende August. Leipzig.)

K. Hazura und **R. Benedikt,** *Über Chlor- und Bromderivate des Phloroglucins.* Hexabromphloroglucindibromid, $C_6Br_2(CBr)_3Br_2$; daraus wurde durch schweflige Säure Tribromphloroglucin und durch Zinn und Salzsäure Hexahydrotrichlorphloroglucin, $C_6H_6Cl_3(OH)_3$ dargestellt. Trichlorphloroglucin, $C_6Cl_3H_3O_3 + 3H_2O$. (Monh. f. Chem. **6**. 702—70. Ende Oktober. [16.* Juli.] Wien.)

Georg von Georgievics, *Über die Einwirkung von Ammoniak auf Anthragallol.* Durch Erhitzen von Anthragallol mit Ammoniak im geschlossenen Glasrohre auf 120° erhielt der Vf. drei Körper, welche nicht näher charakterisiert wurden. Durch Kochen mit Ammoniak ohne Druck wurde ein in schwarzen Nadeln krystallisierender Körper mit grünem Reflex erhalten, welcher je nach den Bedingungen auch als rotbraunes krystallinisches Pulver auftritt und die Formel $C_{14}H_9O_4N$ hat; er ist als eines der drei theoretisch möglichen Monamide des Anthragallols zu betrachten und wird deshalb vom Vf. *Anthragallolamid* genannt. (Monh. f. Chem. **6**. 754—59. Ende Oktober. [16.* Juli.] Wien. Handelsakademie.)

A. G. Perkin und **W. H. Perkin jun.,** *Über einige Derivate des Anthrachinons.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 679. September; C.-Bl. 1885. 729.)

Emil Hilsebein, *Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Mekonsäure.* (Journ. prakt. Chem. **32**. 129—53. Ende August. Hannover.)

Franz Krippendorff, *Über das Oxykomazin,* $C_{10}H_7N_3O$. (Journ. prakt. Chem. **32**. 153—76. Ende August. [Mai.] Leipzig.)

E. Mennel, *Beiträge zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Komensäure.* (Journ. prakt. Chem. **32**. 176—86. Ende August. [Juli.] Leipzig.)

Paul Julius, *Notiz über das Hydrobromapochinin.* O. **Hesse** (**Lieb. Ann. 205**. 314) erhielt durch Erhitzen von Chininhydrat mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,25 im geschlossenen Rohre auf 140—150° unter Austritt von Chlormethyl eine Base von der Formel $C_{19}H_{22}N_2O_2$, die er Apochinin nennt, und die sich zum Chinin so verhält, wie etwa das Paraoxychinolin zum Parachinanisol, das heifst wie ein Phenol zu seinem Methyläther.

Erhitzt man jedoch Apochinin oder auch Chininhydrat mit einer bei —17° gesättigten Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 140—150°, so tritt Addition von drei Molekülen Salzsäure ein, von denen nur zwei durch salpetersaures Silber abgeschieden werden können; die Base, deren neutrales Chlorhydrat gebildet ist, besitzt die Formel $C_{19}H_{23}ClN_2O_2$, und **Hesse** nennt sie Hydrochlorapochinin; sie ist identisch mit der von **Zorn** (Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **8**. 284) durch Einwirkung von Salzsäure auf Chininsulfat erhaltenen Base.

Da bei der Oxydation des Apochinins aller Wahrscheinlichkeit nach ganz andere Resultate, wie bei der des Chinins zu erwarten waren, so wurde versucht, eine gröfsere Menge desselben herzustellen. Der hohe Druck, der bei der Darstellung mit Salzsäure in den Einschmelzröhren herrscht und nur die Verarbeitung kleiner Mengen gestattet, war die Veranlassung, Bromwasserstoffsäure anzuwenden.

Das Erhitzen von Chininhydrat und Bromwasserstoffsäure am Wasserbade und auch das Erhitzen von Chininhydrat mit, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre auf 100° blieb erfolglos, erst als die Bromwasserstoffsäure im Einschmelzrohre bei 0° gesättigt war, zeigte sich nach einstündigem Erhitzen im kochenden Wasser der Röhreninhalt in überschüssiger Kalilauge vollkommen löslich, und konnte durch Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung die entstandene Base wieder gefällt werden. Als bestes Verhältnis empfahl sich, auf einen Teil Chininhydrat die dreifache Gewichtsmenge Wasser zu nehmen und dann mit Bromwasserstoff zu sättigen. Nach dem Erhitzen ist in diesem Falle das Rohr mit einem Krystallbrei erfüllt.

Die Krystalle wurden abgesaugt und anfänglich aus möglichst wenig Wasser umkrystallisiert; da hierbei jedoch zuerst ein später krystallinisch erstarrendes Öl ausfiel, und dann erst Krystalle entstanden, so wurde in Zukunft in so viel Wasser gelöst, dafs beim Erkalten keine Ölabscheidung mehr stattfand; beim Abdunsten über Schwefelsäure schossen nun harzfreie Krystalle an. Dieselben sind äufserst zarte, weifse Nädelchen, die zu Kugelaggregaten gruppiert sind; sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol und verwittern ziemlich rasch.

Wie ihre Analyse ergab, bestanden sie aus bromwasserstoffsaurem Hydrobromapochinin von der Formel: $C_{19}H_{22}BrN_2O_2(HBr)_2 + H_2O$.

Die freie Base, hergestellt durch Fällen des bromwasserstoffsauren Salzes mit kohlensaurem Natron, stellt ein weifses, amorphes Pulver dar; es ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Äther, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol, aus dem es bei Zusatz von Wasser wieder amorph ausfällt. Der Schmelzpunkt liegt bei 209—210°.

Zur Herstellung eines Platindoppelsalzes wurden 0,5 g des bromwasserstoffsauren Salzes in Wasser gelöst und mit ca. 1 g frisch gefällten Chlorsilber digeriert, nach Abfiltrieren des gebildeten Bromsilbers wurde mit Platinchlorid versetzt; das als blafsrötlichgelbes Pulver ausfallende Platinsalz wurde nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

Trotz verschiedener Abänderungen ist es nicht möglich gewesen, das Apochinin mittels Bromwasserstoffsäure darzustellen, die eingangs beabsichtigte Untersuchung unterblieb deshalb, und hat Vf. das Hydrobromapochinin, das leicht zu beschaffen ist, zu einigen Versuchen verwendet.

Die freie Base mit der eben zur Lösung notwendigen Menge verdünnter Schwefelsäure in der 300fachen Gewichtsmenge Wasser gelöst, wird durch Kaliumhypermanganat schon in der Kälte lebhaft angegriffen.

Die Entfernung des Chamäleons wird auffallend träge, wenn jene Menge verbraucht wurde, die notwendig wäre, um eine dem Chitenin analoge Base zu bilden. Die Oxydationsflüssigkeit liefert beim Aufarbeiten, trotz verschiedener Versuche, nur amorphe Produkte, darunter eine Säure, deren Kupfer- und Silbersalz in Wasser schwer löslich ist. Aufserdem war Bromkalium in beträchtlicher Menge nachzuweisen. Mit Zinn- und Salzsäure gekocht geht das Hydrobromapochinin in ein Reduktionsprodukt über, dessen Zinndoppelsalz ölig ist, und dessen Chlorhydrat glasig eindunstet. (Monh. f. Chem. **6**, 750—53. Ende Oktober. [16.* Juli.] Wien. Handelsakademie.)

Zd. H. Skraup, *Über das Parachinanisol.* Dieser Körper ist vom Vf. bereits durch Methylierung des p-Oxychinolins mit Jodmethyl und Ätzkali dargestellt worden, doch läfst diese Darstellungsmethode viel zu wünschen übrig, und war es daher notwendig, eine bequemere und quantitativ befriedigendere zu finden, bei der das schwierig rein darstellbare p-Oxychinolin aufser Betracht bleibt.

Nachdem, wie Vf. beim Orthooxychinolin beschrieben hat, der Methyläther desselben entsteht, wenn das Orthoanisidin der Glycerinreaktion unterzogen wird, war voraussichtlich, dafs Paranisidin das Parachinanisol geben müfste, und handelte es sich eigentlich hauptsächlich darum, die glatte Überführung von Paranitrophenol, das durch Nitrierung von Phenol in reichlicher Menge erhalten werden kann, in Nitranisol und die Reduktion des letzteren in das Anisidin ohne Schwierigkeiten zu bewerkstelligen. Das Paranitranisol hat zuerst Brunck durch Erhitzen des Phenolsilbersalzes mit Jodmethyl im verschlossenen Rohre dargestellt. Weit bequemer kann man es dadurch erhalten, dafs man eine methylalkoholische Lösung des Nitrophenols mit je 1 Mol. Ätzkali und Jodmethyl etwa achtzehn Stunden auf 100° erhizt. (Bei Atmosphärendruck ist kaum Einwirkung zu beobachten.)

Nach dem Erkalten ist ein Teil des Äthers dem auskrystallisierten Jodkalium bei-

gemengt, und von diesem durch Umschmelzen in wenig Wasser leicht zu trennen; der gröfsere Anteil ist in alkoholischer Lösung und wird nach dem Abdestillieren des Holzgeistes als braunes Öl erhalten, das mit Wasserdampf übergetrieben wird.

Die Reduktion des Nitranisols gelingt in bekannter Weise mit Zinn und Salzsäure ohne Schwierigkeit und quantitativ, vorausgesetzt, dafs sie nicht zu stürmisch verläuft. Das Anisidin wird am leichtesten dadurch frei gemacht, dafs man die Reduktionsflüssigkeit stark eindampft, das nach dem Erkalten quantitativ auskrystallisierte Zinnchloridsalz absaugt und in etwas überschüssige konzentrierte Kalilauge unter gelindem Erwärmen einträgt. Das ölig abgeschiedene Anisidin erstarrt in der Kälte leicht zu fast reinweifsen Krystallen, ist dann zu weiterer Verarbeitung auf Chinanisol genügend, nach einmaligem Umkrystallisieren aus heifsem Wasser vollständig rein.

Darstellung von Parachinanisol. Das p-Anisidin geht beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure in Chinanisol über, ob gleichzeitig Nitranisol oder Nitrobenzol zugesetzt ist, ohne dafs die Ausbeute sich merklich ändert. In der Regel hat Vf. ersteres verwendet.

Dagegen ist für das Gelingen des Prozesses die Menge der zugesetzten Schwefelsäure von grofser Wichtigkeit. Bei kleineren Mengen ist die Verwandlung des Anisidins sehr unvollständig, bei zu grofsen tritt teilweise Verharzung ein und in beiden Fällen hat die Reinigung des Produktes manche Schwierigkeiten.

Recht befriedigende Ausbeute erzielt man unter folgenden Verhältnissen:

78 g Anisidin, 50 g Nitranisol, 320 g Glycerin und 125 g englische Schwefelsäure werden vor dem Rückflufskühler erhitzt. Die eintretende Reaktion ist kräftig, doch nie so stürmisch, dafs Kühlung des Kolbens notwendig wäre. Nach zweistündigem Erhitzen fügt man vorsichtig noch 50 g Schwefelsäure zu und erhitzt noch weitere zwei Stunden. Die mit Wasser verdünnte Reaktionsflüssigkeit scheidet mit Wasser verdünnt unverändertes Nitranisol ab (20—25 g), der Rest (2—3 g), geht beim Einblasen von Dampf mit diesem über.

Der saure Destillationsrückstand scheidet auf Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak freies Chinanisol und unverändertes Anisidin ab, die durch Wasserdampf abgetrieben oder mit Äther ausgeschüttelt werden.

Die Trennung beider ist in verschiedener Weise möglich. Handelt es sich hauptsächlich um Reindarstellung des Chinanisols, und ist der Verlust des Anisidins gleichgiltig, so ist Kaliumdichromat anwendbar, das der verdünnt salzsauren Lösung des Basengemisches im Überschusse zugefügt, ein je nach Umständen gelbes bis braunes Chromat des Chinanisols niederschlägt, während das Anisidin, resp. dessen Oxydationsprodukte vorwiegend in der violetten Lösung bleiben.

Der hieraus erwachsende Verlust entfällt, wenn die Basen im Wege der sauren Sulfate getrennt werden, von denen das des Chinanisols in Alkohol schwer, das des Anisidins weit leichter löslich ist. Es genügt, hierzu die durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther erhaltenen Basen nach Abdestillieren des Äthers in etwa dem $1^1/_2$fachen Volum Alkohol zu lösen, die annähernd berechnete Menge konzentrierter Schwefelsäure zuzufügen, um eine nahezu ungefärbte Krystallisation zu erhalten, die mit Alkohol gewaschen weder mit Chromsäure noch Eisenchlorid die Anisidinreaktion zeigt. 60 g Rohbase gaben, derart behandelt, 90 g Sulfat, das ist etwa 95 p. c. der theoretischen Ausbeute.

Es wurden noch andere Trennungsmethoden versucht, so unter anderem die mittels der Salzsäureverbindungen, von denen die des Anisidins in Salzsäure fast unlöslich, die des Parachinanisols relativ leicht löslich ist, doch ohne Erfolg.

Das reine Chinanisol ist frisch destilliert ein schwach gelbliches Öl, das aber nach kurzer Zeit auch in gut verschlossenen Gefäfsen von oben herab grünlich wird, dann deutlich grün fluoresziert und endlich eine rötlich-violette Färbung annimmt. Sehr rasch tritt diese Farbenwandlung bei erhöhter Temperatur ein, weshalb die Destillation in einer indifferenten Atmosphäre anzuraten ist. Es schmeckt brennend, hat einen eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch, der keine Ähnlichkeit mit dem des Chinolins, eher mit jenem des Anisidins hat, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht mischbar und bleibt bei — 18° noch flüssig. Es siedet bei 740 mm bei 304—305° unkorr. unter geringer Zersetzung, ganz unzersetzt bei 50 mm Druck bei 193°, bei 35 mm Druck bei 186°.

Die Analyse ergab $C_{10}H_9NO$. Das spez. Gew. bezogen auf Wasser derselben Temperatur ist bei 0° 1,1665, bei 20° 1,1542, bei 50° 1,1402.

Folgende Salze wurden dargestellt: salzsaures $C_{10}H_9NO.HCl + 2H_2O$; neutrales Sulfat, $(C_{10}H_9NO)_2H_2SO_4$, saures Sulfat, $C_{10}H_9NO.H_2SO_4$. Tartrat, Chromat, Platindoppelchlorid, ferner p-Chinanisolmethyljodid, Pikrat, Zinnchlorürdoppelsalz und Zinkdoppelsalz.

Reduktion des Chinanisols. Wird diese mit Zinn und Salzsäure ausgeführt, so entsteht eine Base, welche wegen der charakteristischen Grünfärbung, die sie selbst, sowie ihre Salze mit fast allen Oxydationsmitteln giebt, Thallin genannt wird: $C_9H_6NOCH_3.H_4$. Folgende Salze wurden dargestellt: salzsaures, $C_{10}H_{13}NO.HCl$; Sulfat, $(C_{10}H_{13}NO)_2H_2SO_4 + 2aq$; Tartrat, Zinnchlorürdoppelsalz, Zinkdoppelsalz, ferner Acetylthallin, $C_9H_6NOCH_3.H_3.C_2H_3O$.

Wird Thallin mit der berechneten Menge Jodmethyl in der achtfachen Menge Äther gelöst, so erhält man außer basisch jodwasserstoffsaurem Thallin, das quaternäre Dimethylthallinjodid und freies Methylthallin.

Mit Äthyljodid geht es in Äthylthallin über. Analog erhielt man aus Thallin und Benzylchlorid das Benzylthallin.

Auf grund dieser Untersuchungen spricht der Vf. Ansichten über die Konstitution des Chinins aus, worauf zu verweisen ist. (Monh. f. Chem. **6**. 760—84. Ende Oktober. [16. Juli.] Wien, Handelsakademie.)

Guido Goldschmidt, *Untersuchungen über das Papaverin.* Zweite Abhandlung. Vf. teilt zunächst eine Reihe von Analysen zur Feststellung der Zusammensetzung des Papaverins mit, beschreibt das reine Präparat und giebt Krystallmessungen verschiedener Salze. (Monh. f. Chem. **6**. 667—701. Ende Oktober. [16.* Juli.] Wien, BARTH's Laboratorium.)

7. Analytische Chemie.

Notta und **Lugan,** *Nachweis von Morphin im Harn.* Die Vff. sind der Ansicht, daſs bei einem täglichen Gebrauch von mindestens 0,10 Morphium dieses stets im Harn des Betreffenden nachzuweisen sei, vorausgesetzt, daſs die Nieren normal funktionieren. Die Methode, deren sich die Vff. bei ihren Untersuchungen bedienen, ist folgende: 1 l Harn wird zur Ausfällung der Farb- und Extraktivstoffe, sowie zwecks Abscheidung der verschiedenen Säuren mit 100 ccm Bleiessig behandelt, dann filtriert und im Filtrate der Bleiüberschuſs durch Schwefelsäure (1 : 10) beseitigt. Die nochmals filtrierte Flüssigkeit wird mit überschüssigem Ammon versetzt, einige Minuten mit 100 ccm heiſsem Amylalkohol geschüttelt und letzterer, der jetzt alles Morphium aus dem Harn aufgenommen hat, abgehoben. Durch Schütteln mit Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, entzieht man das Morphium dem Amylalkohol wieder, zersetzt das Sulfat durch Ammon, schüttelt nochmals mit Amylalkohol aus und bringt endlich diese Lösung im Dampfbad zur Trockne. Der Rückstand ist reines Morphium, wie man sich durch Ausführung der bekannten Identitätsreaktion überführen kann. (Journ. Pharm. d'Anvers 1885. 6; Arch. Pharm. [3.] **23**. 512.)

Friedrich Lux, *Qualitativer Nachweis von fetten Ölen in Mineralölen.* Die Methode gründet sich auf das verschiedene Verhalten der Ölsorten mit Kalium, Natrium, festem Kali- oder Natronhydrat. Der Vf. hat die günstigsten Bedingungen durch Versuche festgestellt und schlägt folgendes Verfahren vor.

A. *Vorversuch,* resp. Nachweis *gröſserer* Mengen von fettem Öle, etwa 10 p. c. und mehr. Zu etwa 5 ccm des in einem Reagenscylinder befindlichen Öles füge man ein Stückchen Natronhydrat, erhitze die Flüssigkeit direkt über der Flamme bis zum Sieden und erhalte sie etwa 1—2 Minuten darin. Sind gröſsere Mengen von fettem Öl vorhanden, so erkennt man dies schon an dem auftretenden, eigentümlich brenzlichen Geruch, sicher aber an dem in der Regel schon bei geringer Abkühlung eintretenden Erstarren der Flüssigkeit.

Da bei dem Vorhandensein von fettem Öle die Menge desselben wohl selten weniger wie etwa 10 p. c. beträgt, so wird in den meisten Fällen hiermit die Untersuchung beendet sein, d. h. wenn durch dieselbe die Anwesenheit von fettem Öle bestimmt nachgewiesen wurde. Ergab sich jedoch ein negatives Resultat, so geht man über zu

B. *Nachweis geringerer Mengen* von fetten Ölen, bis zu 2 p. c. herab. Man nehme zwei mittelgroſse Bechergläser, von denen das eine sich derart in das andere schieben läſst, daſs die beiden Böden etwa 1—2 cm voneinander abstehen. Man bringt sodann in das weitere Becherglas so viel geschmolzenes Paraffin, daſs, wenn man das engere Glas in das weitere setzt, das Paraffin in dem engen, zwischen den Seitenwandungen befindlichen, ringförmigen Raume etwas über der halben Höhe steht; in das innere Becherglas giebt man so viel Paraffin, daſs sich die beiden Flüssigkeitsspiegel annähernd in gleicher Höhe befinden.

Man erhält auf diese Weise ein Paraffinbad, bei welchem ein Überhitzen der in den Reagenscylindern befindlichen Flüssigkeiten, wie dies bei einem einfachen Becherglas möglich wäre, vollkommen vermieden wird, und welches zugleich ein genaues Beobachten

der zu prüfenden Öle gestattet. Ein in das innere Becherglas eingehängtes Thermometer zeigt die Temperatur, welche man auf etwa 200—210° C. zu halten hat, an.

Zwei Reagenscylinder werden mit einigen Kubikzentimetern des zu prüfenden Öles versehen, und in das eine einige Schnitzelchen Natrium, in das andere ein Stängelchen Natronhydrat gegeben, so dafs letzteres etwa 1 cm hoch von dem Öle überdeckt ist. Die beiden Reagenscylinder werden in das Paraffinbad gestellt und die Zeit notiert; man läfst dieselben ruhig in dem Bade verweilen, nimmt sie dann heraus, wischt das anhängende Paraffin ab und stellt sie zum Abkühlen hin.

Enthält das zu untersuchende Mineralöl auch nur 2 p. c. fettes Öl, so erstarrt in dem einen oder in dem anderen Röhrchen, in der Regel aber in beiden, das Öl nach erfolgter Abkühlung zu einer mehr oder weniger zähen Gallerte; man kann alsdann die Reagenscylinder umkehren, ohne dafs etwas herausläuft, und nur bei starkem Aufschlagen der Röhrchen lösen sich zusammenhängende Teile der gelatinierten Masse ab. (Ztschr. anal. Chem. **24**. 357—62. August.)

J. E. de Vrij, *Zur quantitativen Bestimmung des Cinchonidins in den Chininsulfaten des Handels.* Man löst 5 g des Chininsulfats in 11 ccm Normalschwefelsäure bei 60° C. auf, dampft die Lösung in einer tarierten Schale bis zum Erscheinen einer Krystallhaut ein und setzt nach dem Erkalten zu dem Krystallbrei so viel destilliertes Wasser hinzu, bis das ursprüngliche Gewicht wieder erreicht ist. Hierbei geht fast nur das saure Cinchonidinsulfat in die Lösung über. Die Flüssigkeit wird dann mit Natronlauge versetzt und mit 25 g Äther ausgeschüttelt. Das Cinchonidin scheidet sich dabei in Krystallen aus, welche gesammelt und gewogen werden.

Die Methode genügt noch zum Nachweis von 2 p. c. Cinchonidin im Chininsulfat. (Separatabdr. aus Pharm. Weekblad. März. 1885.)

Ferdinand Jean, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Gerbstoffe.* (Bull. Par. **44**. 183—87. 5. Sept. Paris Soc. Chim.)

Carl Jacobj, *Kritisches und Experimentelles zur Methode der Harnstoffbestimmung nach Knop-Hüfner.* (Ztschr. anal. Chem. **24**. 307—28. August. Strafsburg.)

W. Koppeschaar, *Über die Zusammensetzung und Gehaltsbestimmung des käuflichen schwefelsauren Chinins.* (Ztschr. anal. Chem. **24**. 362—76. August. Haag.)

Emil Schütz, *Eine Methode zur Bestimmung der relativen Pepsinmenge.* Alle bisher in Vorschlag gebrachten Methoden für die Bestimmung des Pepsins beabsichtigten nur die Ermittelung einer relativen Menge. Das vom Vf. ausgearbeitete Verfahren ist zwar auch von dieser Art, unterscheidet sich aber von den bereits bekannten schon dadurch, dafs das Pepsin nicht blofs, wie bei jenen schätzungsweise gefunden wird, sondern dafs es dasselbe einer genauen Messung zugängig macht.

Vf. hat in einer Reihe von Versuchen alle Verdauungsprodukte einzeln bestimmt und die Abhängigkeit derselben von dem Pepsin, resp. Verdauungsagenzien ermittelt. Als Verdauungsobjekt diente eine Lösung von globulinfreiem Eieralbumin; das Pepsin war durch anhaltende Dialyse vom Pepton befreit worden. Aus dem Verdauungsprodukt waren alle Eiweifskörper, mit Ausnahme des Peptons, als Eisenoxydsalze ausgefällt worden, die Lösung des rückständigen Peptons auf ein und dasselbe Volum gebracht und ihre Drehung mit einem guten HOFMANN-WILD'schen Polaristrobometer bestimmt. Es ergab sich dabei, dafs sich die Peptondrehungen, oder was dasselbe ist, *die Peptonmengen verhielten, wie die Quadratwurzeln aus den Pepsinmengen.*

Die Bedingungen, welche man bei der Pepsinbestimmung einzuhalten hat, sind die folgenden:

Zu den Verdauungsversuchen verwende man stets 1 g globulinfreies Eieralbumin; der Gehalt an freier Salzsäure darf zwischen 0,2—0,3 p. c. HCl schwanken; innerhalb dieser Säuregrade sind die erhaltenen Peptonmengen gleich. Das Gesamtvolum der Verdauungsflüssigkeit betrage 100 ccm, und erhalte man die Proben 16 Stunden auf einer Temperatur von 37,5° C. Zur Darstellung der Albuminlösung, welche Vf. einer Mitteilung des Prof. HUPPERT verdankt, setzt man dem Eiereiweifs auf das Liter 14 ccm Salzsäure von 1,12 spez. Gewicht (= 3,89 g HCl) hinzu und schüttelt tüchtig. Das Eiweifs verliert dabei seine zähe Beschaffenheit und wird unter Abscheidung von Globulin und reichlicher Entwicklung von Kohlensäure dünnflüssig. Es filtriert leicht, namentlich wenn man die Mischung noch einige Stunden stehen läfst. In 10 ccm Eiereiweifs ist ca. 1 g Eiweifs enthalten. Um auf alle Fälle sicher zu sein, dafs die Verdauungsprobe zwischen 0,2 bis 0,3 p. c. Salzsäure enthält, setzt man ihr noch 0,25 p. c. HCl hinzu. Stellt man die Lösung immer aus einem gröfseren Volum Eiereiweifs dar, so enthält sie nahezu dieselbe Menge Albumin. Die Lösung widersteht der Fäulnis viel länger, als eine alkalische Eiweifslösung, läfst sich aber noch haltbarer machen, wenn man ihr auf das Liter 0,2 g Thymol zusetzt.

Da die Bestimmung des Peptons polarimetrisch vorgenommen wird, das Eiereiweifs aber Zucker enthält, so bestimmte Vf. die Gröfse des Fehlers, welcher bei den Ergebnissen der Peptonbestimmungen entstehen kann. Vf. fand, dafs die dem Zucker im Eiweifs zukommende Drehung $2\alpha_D = 7{,}9'$ entspricht. Erweist sich also die Albumin- oder die Peptonlösung als zuckerhaltig, so müfste die Peptonlösung, nachdem man den Grad ihrer Drehung ermittelt hat, mit Phosphorwolframsäure und Salzsäure völlig ausgefällt und vom Filtrate die Rechtsdrehung bestimmt werden. Diese wäre, nach der Reduktion auf das ursprüngliche Volum, der Linksdrehung der Peptonlösung hinzu zu zählen. Da der Zucker, wie es scheint durch alkoholische Gärung, beim Stehen der Albuminlösung aus dieser vollständig verschwindet, so ist es nicht immer nötig, diese Korrektur vorzunehmen.

Zu den Versuchen mifst man 9,4 ccm der nach obiger Vorschrift bereiteten Albuminlösung, setzt Wasser, Salzsäure, dann 0,25 ccm Magensaft hinzu. Nach 16 Stunden wird die Versuchsflüssigkeit in eine ca. 500 ccm fassende Schale gegossen und mit einer ungefähr fünfprozentigen Natronlauge (1,059 bei 15°), deren Titer man auf die Verdauungssäure gestellt hat, neutralisiert; man entfernt alle Eiweifssubstanzen mit Ausnahme des Peptons, indem man die Flüssigkeit mit Natriumacetat und dann mit 5 ccm einer ca. 15 prozentigen kalt bereiteten Eisenchloridlösung versetzt, neutralisiert wieder und kocht schliefslich, nachdem man die Schale vollends mit Wasser angefüllt hat. Nach dem Erkalten fügt man noch 0,5 ccm Eisenchlorid hinzu, neutralisiert wieder sorgfältig, ersetzt das verdunstete Wasser und kocht wieder. Diese Operation wiederholt man solange, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Ferrocyanwasserstoffsäure keine Eiweifsreaktion mehr giebt. Man kocht alsdann die Flüssigkeit auf ein kleines Volum ein, füllt diese in einem Mafscylinder auf 250 ccm auf, schüttelt häufig, läfst über Nacht stehen, filtriert, mifst vom Filtrate 200 ccm ab, dampft fast zur Trockne ein und bringt den Rückstand auf ein Volum von 40 ccm. Die Lösung hat jetzt dieselbe Konzentration, als wenn sämtliche 250 ccm der ursprünglichen Flüssigkeit auf 50 ccm gebracht worden wären. Von dieser Peptonlösung bestimmt man die Drehung im 2 Dm Rohre. (Alsdann wird noch eventuell der Zuckergehalt, wie oben angegeben, ermittelt.) Fällt die Drehung höher als 100 Minuten aus, so ist der Versuch mit entsprechend kleineren Pepsinmengen zu wiederholen. Eine Drehung von $-39{,}18'$ entspricht 1 g Pepton, d. h. man findet die Menge des Peptons in Grammen, wenn man die wirkliche Drehung durch 39,18 oder die beobachtete Drehung durch $4 \times 39{,}18$ dividiert. Um aus den gefundenen Peptonmengen die relativen Pepsinmengen zu berechnen, hat man die Pepsinzahlen zu quadrieren. Man erfährt so, in welchem Verhältnis die Pepsinmengen in den einzelnen Versuchen zu einander stehen. Diejenige Pepsinmenge, welche unter den geschilderten Versuchsbedingungen 1 g Pepton zu bilden vermag, bezeichnet Vf. als *Pepsineinheit*. Man hat dann zu ermitteln, wieviel Pepsineinheiten in der Volumeinheit von 1 ccm Pepsinlösung vorhanden waren. Bezeichnet man mit P die Pepsineinheit, mit m die direkt beobachtete Drehung in Minuten, mit p die Anzahl der Kubikzentimeter der Pepsinlösung, so findet man die Anzahl der Pepsineinheiten nach:

$$P = \frac{1}{p}\left(\frac{m}{4 \cdot 39{,}18}\right)^2.$$

(Ztschr. physiol. Chem. **9**. 577—90. 30. Juni [25. Juli]. Medizinisch-chemisches Laboratorium d. deutschen Universität Prag.)

Rudolf Benedikt und **Richard Zsigmondy**, *Bestimmung des Glycerins in verdünnten wässerigen Lösungen und in Fetten.* (Chem. Ztg. 1885. 975; Rep. anal. Chem. **5**. 266—69.)

Carl Weinreb und **Simon Bondi**, *Zur Titration des Phenols mittels Brom.* Zur quantitativen Bestimmung des Phenols gab LANDOLT (Ber. Chem. Ges. **4**. 770) ein Verfahren an, welches sich auf die Bildung von unlöslichem Tribromphenol durch Einwirkung von überschüssigem Bromwasser auf Phenollösung gründet, nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5OH + 6\,Br = C_6H_2Br_3OH + 3\,HBr.$$

Diese Methode verwandelte KOPPESCHAAR (Ztschr. anal. Chem. **15**. 233) in eine mafsanalytische, indem er die Phenollösung mit titriertem, überschüssigem Bromwasser versetzt, dann Jodkalium zufügt und die dem überschüssigen Brom äquivalente Menge des ausgeschiedenen Jods mit Natriumhyposulfitlösung abtitriert. Als die Vff. zur Prüfung dieser Methode käufliches Phenol nach derselben titrierten, erhielten sie bei einem Versuch 90,3 und bei einem anderen 94,5—96,6 p. c. statt 100 p. c. Phenol. Dies erweckte Zweifel an der Richtigkeit der LANDOLT'schen Gleichung, um so mehr, als BENEDIKT (**79**. 469) gefunden hatte, dafs bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf Phenol Tribromphenol-

brom, $C_6H_2Br_3OBr$, entsteht. Die Vff. liefsen, um die Natur der Reaktion festzustellen, auf eine Phenollösung überschüssiges Bromwasser einwirken und analysierten den aus citronengelben, sechseckigen Krystallblättchen bestehenden Niederschlag, welcher in der That die Zusammensetzung des Tribromphenols besafs. Hieraus folgt, dafs die Reaktion nicht nach der oben von LANDOLT aufgestellten Gleichung, sondern nach der folgenden stattfindet:

$$C_6H_5OH + 8Br = C_6H_2Br_3OBr + 4HBr.$$

Nach der Gleichung von LANDOLT braucht 1 Mol. Phenol 6 Atome Brom, während nach BENEDIKT 8 Atome nötig wären. Berechnet man nun aus der bei der Titration nach KOPPESCHAAR verbrauchten Brommenge das Phenol, so erhält man nach BENEDIKT's Gleichung weniger, und zwar $^3/_4$ mal soviel. Anstatt der 90,3 p. c. der oben angeführten Titration würden sich 67,7 p. c. Phenol ergeben.

Die Unwahrscheinlichkeit dieser Zahl liefs vermuten, dafs bei der Titration nach KOPPESCHAAR neben der Einwirkung des überschüssigen Broms auf das Jodkalium, auch noch eine Reaktion des überschüssigen Jodkaliums auf das zuerst fertig gebildete Tribromphenolbrom eintreten müsse. Diese Vermutung sahen die Vff. bestätigt, als sie das von ihnen dargestellte Tribromphenolbrom mit Jodkaliumlösung zusammenbrachten. Letztere wurde sogleich von freigewordenem Jod braun. Das ausgeschiedene Jod wurde mit Hyposulfitlösung unter Zusatz von Stärkeindikator bis zur Entbläuung abtitriert und hierauf stehen gelassen. Beim Umschütteln der Flüssigkeit trat wieder schwache, bei fortgesetztem Schütteln tiefe Bläuung ein.

Eine genauere Untersuchung der Reaktion ergab, dafs sich dabei unter Abscheidung von freiem Jod Tribromphenolkalium bildet nach der Gleichung

$$C_6H_2Br_3OBr + 2KJ = C_6H_2Br_3OK + KBr + 2J.$$

Hiernach ist es auch einleuchtend, wie KOPPESCHAAR bei seinen Titrationen, gestützt auf die LANDOLT'sche Gleichung, zu richtigen Resultaten kam. Es ist sicher, dafs beim Einwirken von überschüssigem Brom auf Phenol Tribromphenolbrom entsteht; erst beim Zusetzen von Jodkalium bildet sich Tribromphenolkalium, und 2 J, die 2 Br äquivalent sind, werden frei. Es werden dann endgiltig auf 1 C_6H_5OH doch nur 6 Br verbraucht. Das frisch ausgefällte flockige $C_6H_2Br_3OBr$ setzt sich jedenfalls mit Jodkalium rascher um, als das von den Vff. zu obigen Versuchen angewendete krystallisierte.

Dafs die Vff. bei ihren oben angegebenen Versuchen unter Anwendung von käuflichem reinen Phenol durchschnittlich nur 94 p. c. statt 100 p. c. erhielten, ist namentlich dem Wassergehalt des käuflichen Präparates zuzuschreiben. Nach einer fraktionierten Destillation desselben ergaben sich übereinstimmende Resultate.

Hieraus folgt, dafs die Titration des Phenols mit Brom für reines Phenol brauchbar ist, doch würden die Vff. das von KOPPESCHAAR vorgeschlagene Salz ($5NaBr + NaBrO_3$) anstatt des Bromwassers vorschlagen. Für rohe Carbolsäure oder Teeröl ist diese Methode nicht brauchbar. (Monatsh. f. Chem. **6**. 506—510. Juli [18. Juni]. Wien. Technische Hochschule.)

A. R. Haslam, *Über die Einwirkung von Kalk auf Chinin.* Die Frage, ob der Kalk, der beim gewöhnlichen Verfahren zur Bestimmung des Chinins benutzt wird, einen nachteiligen Einfluſs auf das Resultat übt, ist von Wichtigkeit. Die Aufmerksamkeit des Vf. wurde auf diesen Gegenstand zuerst durch eine Mitteilung von MASSE gelenkt, welcher angab, dafs das Chinin durch Kalk bei der Temperatur des Wasserbades zersetzt wird. Später widersprach PASSMORE diesen Angaben und zeigte, dafs der Kalk auf das Chinin keine Wirkung übt. Dies wurde auch durch FRESENIUS (1883) bestätigt. Der Vf. sah sich hierdurch veranlafst, den Gegenstand nochmals einer Prüfung zu unterwerfen.

MASSE löste bei seinen Versuchen eine bekannte Menge Chinin in Salzsäure, behandelte die Lösung in gewöhnlicher Weise mit Kalk, verdampfte dann zur Trockne und extrahierte das Chinin aus dem Niederschlag mit Äther oder Chloroform, wobei sich ein beträchtlicher Verlust an Alkaloid ergab. PASSMORE fand bei seinen Versuchen einen Verlust von nur wenigen Milligrammen und betrachtete diesen als einen Fehler der Analyse.

Der Vf. verfuhr folgendermafsen: 4 g des besten Chininsulfats, welches 12,85 p. c. Feuchtigkeit enthielt und demnach gleich 3,48 g wasserfreies Sulfat war, wurden in 100 ccm einer zweiprozentigen Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde in 10 Tln. von je 10 ccm geteilt. Zu diesen Teilen, deren jeder 0,348 g Chininsulfat enthielt, wurden 5 g Calciumhydrat gesetzt und fünf derselben im Wasserbad zur Trockne gedampft, während man die übrigen fünf freiwillig über Schwefelsäure trocknen liefs. Hierauf extrahierte man das Chinin aus dem sorgfältig gepulverten Rückstand mittels Äther in einem besonders dazu konstruierten Apparate mit Rückfluſskühler. Das Extraktionsrohr war vorher gewogen worden, und der Gewichtsverlust ergab dann den Gehalt an Chinin. Bei

den fünf ersten Versuchen, bei welchen Wärme angewendet worden war, ergab sich eine beträchtliche Differenz in der Menge des angewendeten und des wiedergefundenen Chinins, welche zwar 6 p. c. in keinem Falle überstieg, allein beträchtlich genug war, um MASSE's Meinung zu unterstützen. Es scheint sogar, dafs das Chinin durch Kalk schon unter 100° zersetzt wird; bei Anwendung von 1 g Sulfat und Erhitzen auf 70° C. betrug der Verlust 3,2 p. c. (Chem. N. **52**. 97. 28. [18.*] August.)

F. Klein, *Über die Bestimmung des sauren weinsauren Kaliums in den Rohweinsteinen und der Weinhefe.* (Ztschr. analyt. Chem. **24**. 379—88. August [3. Mai]. Nieder-Ingelheim.)

Wolckenhaar, *Über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Butter und Talg bei 100° behufs Untersuchung der Butter auf eine Verfälschung.* (Rep. anal. Chem. **5**. 236—238.)

A. Sonnenschein, *Verhalten Fehling'scher Lösung gegen Tannin.* Tannin wirkt reduzierend auf Fehling'sche Lösung ein. Quantitative Bestimmungen scheinen zu zeigen, dafs das Reduktionsvermögen ein konstantes sei: 0,2983 g käufliches Tannin wurden in Wasser gelöst und auf 500 ccm gebracht. 25 ccm dieser Lösung = 0,014 915 g Tannin wurden mit 25 ccm FEHLING'scher Lösung in einem Becherglas 5 Minuten gekocht, das Cu_2O durch ein kleines Papierfilter von der Flüssigkeit getrennt, mit heifsem Wasser ausgewaschen, nach dem Trocknen Filter mit dem Niederschlage verascht, die Asche mit Salpetersäure befeuchtet und nochmals geglüht und gewogen. Zwei Bestimmungen ergaben für 25 ccm obiger Tanninlösung 0,0362 g und 0,0361 g, im Mittel 0,03615 CuO. 1 g CuO entspricht daher 0,4126 g Tannin und 0,4245 g Traubenzucker. Nimmt man in einem Weine einen Gesamtgerbsäuregehalt von 0,02 g in 100 ccm und Weingerbsäuretannin an, so entsprechen denselben 0,0485 g CuO = 0,0206 g Traubenzucker; es wird also um den Prozentgehalt Gerbsäure an Zuckerprozent mehr gefunden.

Nach Mitteilung J. J. POHL's reduziert auch Glycerin FEHLING'sche Lösung. Quantitative Bestimmungen hat Vf. in dieser Richtung noch nicht gemacht. Da nun aber auch die anderen Bestandteile des Weines, wie Bernsteinsäure und dgl., ähnlich wirken dürften, so wird man bei Zuckerbestimmung im Wein mit FEHLING'scher Lösung immer einen Fehler von einigen Zehntelprozenten und mehr machen.

Auf dieses Verhalten des Tannins eine Gerbsäurebestimmung zu gründen, scheint im voraus unthunlich wegen der Gegenwart anderer organischer Substanzen in den Gerbstoffbrühen, denen ebenfalls ein Reduktionsvermögen zukommen dürfte. (Pol. Journ. **256**. 555—56.)

M. Schmöger, *Über Bestimmung des Milchzuckers in der Milch auf polarimetrischem Wege.* Um eine völlig klare, nicht zu verdünnte Lösung, welche im Polarisationsapparate untersucht werden könnte, zu erhalten, bediente sich Vf. verschiedener Methoden: I. der HOPPE-SEYLER'schen, nach welcher 50 ccm Milch mit 25 ccm Bleizuckerlösung gekocht, zu 100 ccm aufgefüllt und filtriert werden; nur wurden hierbei noch 5 ccm einer zehnprozentigen Alaunlösung zugesetzt und das Volum des Niederschlages in Rechnung gebracht. II. benutzte Vf. folgendes Verfahren: 100 ccm Milch werden mit 10—15 prozentiger Essigsäure koaguliert und, nachdem das Gemenge $^1/_2$ Stunde gestanden hatte, filtriert; 50 ccm der so erhaltenen Molken werden mit 3—4 ccm Bleiessig von 1,2 spez. Gewicht zum Kochen. erhitzt, worauf nach dem Erkalten das verdampfte Wasser ersetzt wird; man filtriert und polarisiert. III. wurden 50 ccm der wie oben beschrieben erhaltenen Molken mit 5 ccm Phosphorwolframsäure versetzt und filtriert. Die auf diese Weise erhaltenen Flüssigkeiten gaben beim Polarisieren Resultate, welche zwar annähernd, aber nicht ganz zusammenstimmen, z. B. nach Methode I: 4,73, nach Methode II: 4,97, und nach III: 5,03 p. c. Zucker, und ebensowenig stimmen alle Resultate mit den gewichtsanalytischen Ergebnissen überein.

Zur gewichtsanalytischen Milchzuckerbestimmung haben bekanntlich einerseits SOXHLET, andererseits RODEWALD und TOLLENS Vorschriften gegeben, deren Resultate nach dem Vf. bei Lösungen reinen Milchzuckers, gut miteinander, sowie mit den polarimetrisch erhaltenen stimmen, bei Bestimmung des Milchzuckers aber in der Milch voneinander differieren, und zwar stimmen die nach SOXLHET's Vorschrift erhaltenen Zahlen mit den im Milchserum, welches nach der oben beschriebenen Methode II oder III gewonnen war, beobachteten Ergebnissen, während die Methode von RODEWALD und TOLLENS mehr mit der beschriebenen Methode I übereinstimmende Resultate liefert.

Zur Erklärung einiger der Differenzen glaubt Vf., die Existenz eines anderen Kohlenhydrates als Milchzucker in der Milch annehmen zu können, wie dies schon von RITTHAUSEN vermutet worden ist; besonders Kolostrum wäre darauf zu untersuchen. (BIEDERMANN's Centralbl. f. Agrikult. Chem. **14**. 129; SCHEIBLER's N. Z. **15**. 46—47.)

C. H. Wolff, *Über Milchfettbestimmung. Erwiderung gegen Liebermann.* (Pharm. Centralh. **26**. 362—66.)

L. Garnier, *Vorkommen von Arsen im käuflichen Chlorkalk und im Kaliumchlorat.* Der Vf. hat schon früher (1881) im käuflichen Chlorkalk, sowie im Eau de Labarraque-Arsengehalt nachgewiesen und die Bedeutung dieses Befundes für die gerichtliche Analyse hervorgehoben, insofern es vorkommt, dafs zur Konservierung von Leichenteilen diese Substanzen benutzt werden. Er kommt nochmals auf diesen Gegenstand zurück, nachdem er auch eine Probe Kaliumchlorat arsenhaltig gefunden hat. Letzteres wird bekanntlich zur Zerstörung der Leichenteile benutzt. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **12**. 9—10.)

A. A. Blair, *Wertbestimmung des essigsauren Kalkes.* 5 g des rohen essigsauren Kalkes werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit einer abgewogenen Menge Natriumcarbonat gefällt, und der Überschufs des Fällungsmittels mit Schwefelsäure und Phenolphtalein zurücktitriert. Um die Anwendung des Indikators zu ermöglichen, wird die braungefärbte Lösung des holzessigsauren Kalkes vor der Fällung mit Soda durch Tierkohle entfärbt. (Amer. Chem. Journ. **7**. 26—31.)

H. Hager, *Prüfung des arabischen Gummis auf Beimischung künstlich hergestellten Gummis.* (Pharm. C.-H. **26**. 388—90.)

Carl Schädler, *Zur Mineralöluntersuchung.* Um eine Übereinstimmung in der analytischen Behandlung von Mineralölen anzubahnen, empfiehlt der Vf. die Einhaltung folgenden Ganges bei der Analyse:

Niederen Temperaturen ausgesetzt, verdicken die meisten schweren Mineralöle, einige werden selbst fest und scheiden Krystalle ab; es hängt dieser Vorgang mit einem gewissen Paraffingehalte zusammen und wird als der Gefrierpunkt der Öle bezeichnet. Dieses Gefrieren bei niederer Temperatur wird vielfach als Erstarren, Erstarrungspunkt angegeben und nicht unterschieden von dem Erstarren, also von dem Wiederfestwerden geschmolzener, bei gewöhnlicher Temperatur fester Körper, wie der Paraffine etc. Wenn auch beides, Gefrierpunkt und Erstarrungspunkt, dem Sinne nach dasselbe bedeutet, da es sich um eine Herabminderung der Temperatur handelt, so ist doch aber wohl angezeigt, einen Unterschied zu machen, und zwar den Festwerdepunkt, niedriger als die gewöhnliche Temperatur, Gefrierpunkt oder Verdickungspunkt zu nennen, und den Namen Erstarrungspunkt für das Wiederfestwerden geschmolzener, bei gewöhnlicher Temperatur fester Fette, wie Paraffine etc. zu lassen, zumal es sich lediglich nach den Vorschriften des „Vereins für Mineralölindustrie" und nach der in ganz England und teilweise in Deutschland gebräuchlichen „englischen Methode" bei der sogen. Schmelzpunktbestimmung um eine Erstarrungspunktbestimmung handelt. Es wäre auch noch der Unterschied zu machen, dafs der Festwerdepunkt schwerer Mineralöle ohne Paraffinabscheidung als Verdickungspunkt, mit Paraffinabscheidung als Gefrierpunkt bezeichnet wird, denn Gefrieren und Erstarren setzen eine körnige, krystallinische Abscheidung voraus.

Die zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette, Paraffine, Ceresine, Vaseline etc. vorgeschlagenen Methoden unterscheiden sich im wesentlichen darin, dafs entweder das Flüssigwerden oder das Durchsichtigwerden dieser Körper als Schmelzpunkt angenommen wird. Es ist deshalb bei den analytischen Resultaten die Beobachtungsmethode anzugeben, denn der Unterschied zwischen der Erscheinung des Durchsichtigseins und des Schmelzens beträgt je nach der Fettart etc. bis $1^1/_2{}^\circ$ C. Wichtiger als die Bestimmung des Schmelzpunktes ist die des Erstarrungspunktes, welcher fälschlich unter dem Namen „Schmelzpunkt" vom obigen Vereine eingeführt und auch in England gebräuchlich ist; denn gerade beim Übertreten aus dem flüssigen in den festen Zustand zeigen die Fette, Paraffine etc. ein ganz eigentümliches Verhalten.

Es darf als eine ganz allgemein giltige Regel angenommen werden, dafs der Schmelzpunkt einer Substanz mit ihrem Erstarrungspunkte übereinstimmt; bei den Fetten, Paraffinen etc. ist dies aber nicht der Fall.

Alle eigentlichen Fette, die sogen. Glyceride, Paraffine etc. zeigen das bemerkenswerte, weil abnorme Verhalten, dafs sie nach dem Schmelzen unter gewöhnlichen Umständen bei einer Temperatur erstarren, welche mehr oder weniger weit unter dem Schmelzpunkte liegt; und diese Eigenschaft trennt sie scharf von anderen fettähnlichen Substanzen, welche keine Paraffine oder Glyceride, sondern andere Ätherarten sind, den Wachsarten, z. B. dem Bienenwachs und dem Walrat, bei welchen das Erstarren gleich unterhalb der Schmelztemperatur eintritt.

Wie falsch es ist, den Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt zu identifizieren, d. h. unter einen Begriff zu bringen, wie es leider im Handel der Fall ist, geht aus nachstehender Tabelle hervor.

Tabelle über die Verschiedenheit von Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt.

Name der Substanzen	Schmelzpunkt bei	Erstarrungspunkt bei
Paraffine von der Firma Gehe & Co., Dresden 1.	52,5° C.	51,2° C.
Paraffine von der Firma Gehe & Co., Dresden 2.	74,3° „	71,2° „
Paraffine von der Firma Gehe & Co., Dresden 3.	64,0° „	62,8° „
Ceresin, gelbes	78,2° „	76,6° „
Ceresin, weifses	74,0° „	71,5° „
Ceresin, blafsgelbes	70,6° „	69,2° „
Hammeltalg, frischer	46,0° „	36,0° „
Hammeltag, alter	49,5° „	39,8° „
Rindstalg, frischer	43,0° „	33,0° „
Rindstalg, alter	42,5° „	34,0° „
Palmöl, frisches, weiches	30,0° „	21,0° „
Palmöl, altes	41,0° „	37,0° „
Kokosöl	24,5° „	20,0° „
Galambutter	29,0° „	22,0° „

Es sei hier gleichzeitig noch bemerkt, weil vielleicht nicht allgemein bekannt, dafs unter dem Schmelzpunkte, resp. Erstarrungspunkte des Paraffins, Stearins, Talgs etc. auch die Grädigkeit verstanden wird, d. h. wenn ein Paraffin einen Erstarrungspunkt von 70° C., ein Talg einen Schmelzpunkt von 46° hat, so ist das Paraffin 70grädig, der Talg 46grädig, oder den Erstarrungspunkt und Schmelzpunkt umgekehrt. Welche Widersprüche hier zu tage liegen, wird jeder Einsichtige erkennen. (Rep. anal. Chem. **5**. 285—286.)

E. B. Young und **J. Rudolf**, *Apparat zur Wertbestimmung des Indigos*. Die Vff. wollen zur Wertbestimmung des Indigos und ähnlicher Stoffe die reduzierte Flüssigkeit durch atmosphärische Luft oxydieren und die Volumabnahme derselben als Wertmesser verwenden.

Der dazu verwendete Apparat besteht aus einem Glasgefäfse *a* (Fig. 1), dessen oberer Teil mit einem Metallschräubchen *b* und darüber eingeschliffenem Hute *c* geschlossen und dessen unterer Teil mit einem Hahne *d* versehen ist. Das ganze Gefäfs ist durch eine Schraube *e* mit einer langen, von einem durchbrochenen Metallrohre geschützten, genau geteilten Glasröhre *f* verbunden. An das Metallrohr schliefst sich ein cylindrisches Gefäfs *g* an, welches wieder mit einem Rohre mit Hahn *h* versehen und mit einem offenen Gefäfse *i* in Verbindung steht.

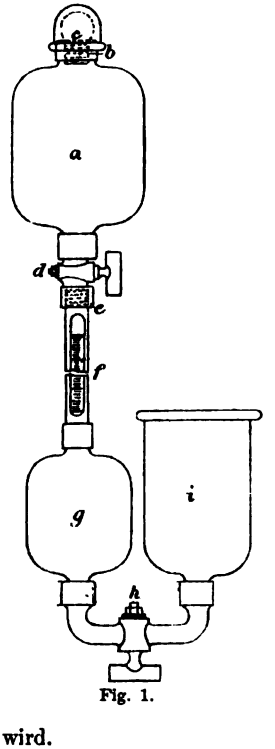


Fig. 1.

Eine gewisse Menge fein geriebenen aufgelösten, und reduzierten Indigos wird in das obere Gefäfs *a* schnell eingeschüttet, worauf dasselbe sofort dicht verschlossen und eine Zeit lang gut geschüttelt wird, damit der Indigo von der im Gefäfse vorhandenen Luft oxydiert wird. Nach einer gewissen Zeit schraubt man den oberen Teil von *f* bei *e* an, öffnet den oberen Hahn *d*, während der untere Hahn *h* geschlossen bleibt. Die Lösung tröpfelt ganz langsam durch das ganze Rohr *f* in das untere Gefäfs *g* und wird auf diesem langen Wege so innig mit der Luft in Berührung gebracht, dafs der Indigo ganz oxydiert ist. Wenn sich die gesamte Flüssigkeit im unteren Gefäfse befindet, öffnet man den unteren Hahn *h*, nachdem das kleine Gefäfs *i* mit Wasser gefüllt ist. Da durch die Oxydation der Luft Sauerstoff entnommen ist, entsteht eine Luftverdünnung im Apparate, so dafs die Flüssigkeit in das enge Rohr *f* von dem atmosphärischen Luftdrucke hinaufgetrieben wird.

Das Rohr ist entsprechend geteilt, damit bei einer gewissen Menge Indigolösung der Indigotingehalt des Indigos in Prozenten sofort abgelesen werden kann. (D. P.; Pol. Journ. **256**. 175—76.)

C. Engler, *Apparat zur Untersuchung von Schmierölen.* Derselbe unterscheidet sich dadurch von dem F. Fischer'schen (**80.** 553) dafs der Ölbehälter *A* flacher, 106 mm weit und mit einem Deckel A_1 versehen ist. An den kegelförmig verlaufenden Boden schliefst sich das 20 mm lange, 3 mm weite Ausflufsröhrchen *a* an, das für genaue Normalbestimmungen aus Platin, für gewöhnliche Zwecke jedoch aus Messing oder Kupfer angefertigt ist. Dasselbe kann mittels des unten schwach zugespitzten, aus Horn oder hartem Holz gedrehten Ventilstiftes *b* verschlossen oder geöffnet werden. Vier Marken *c* sind in gleicher Höhe über dem Boden des Behälters angebracht und dienen gleichzeitig zum Abmessen der Ölprobe und zur Beurteilung richtiger wagerechter Aufstellung der Kapsel. Bis zu den Marken mufs der Apparat 240 ccm fassen, was bei schwach ausgebauchter Form des Bodens unter Festhaltung der gegebenen Abmessungen der Fall ist. Das Thermometer *t* dient zum Ablesen der Temperatur des Versuchsöles. Die Kapsel *A* ist von einem oben offenen Mantel aus Messingblech *B* umgeben, welcher zur Aufnahme eines schweren Mineralöles behufs Erhitzung des Inhaltes von *A* bis auf Temperaturen von 100—150° dient. (Badische Gewerbezeitung. 1885. 91; Pol. Journ. **258.** 126.)

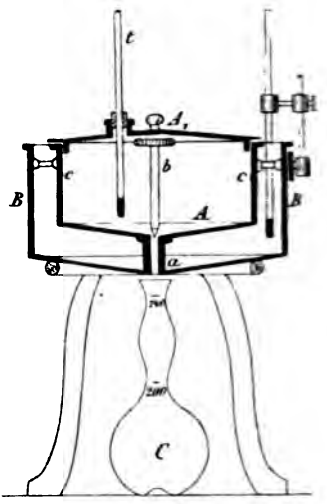


Fig. 2.

Th. Morawski und **H. Demski,** *Zur Untersuchung von Ölen, welche unverseifbare Fette enthalten.* (Pol. Journ. **258.** 39—42.)

Ziurek, *Weinsteinverfälschung.* Der Vf. macht Angaben über die Art, wie man am leichtesten eine Verfälschung des Weinsteins mit Alaun nachweist. (Rep. anal. Chem. **5.** 245—47.)

H. Hager, *Prüfung des ätherischen Kirschlorbeeröls und Bittermandelöls auf Verfälschung mit anderen ätherischen Ölen. Unterscheidung des durch Mischung künstlich hergestellten Bittermandelwassers vom offizinellen.* Das durch Lösung und Mischung mit ätherischem Bittermandelöle, Blausäure, Wasser und Weingeist hergestellte Bittermandelwasser zeigt nach Geschmack, Geruch und chemischem Verhalten bezüglich zum Silbernitrat keine besonderen Unterscheidungsmerkmale von dem durch Destillation gewonnenen. Es dürfte daher, insofern viele Apotheker dieses Präparat vom Drogisten beziehen, erwünscht sein, ein Unterscheidungsmerkmal zur Hand zu haben. Das Reagens für diesen Zweck ist eine zehnprozentige Mercuronitratlösung. Wenn man etwa fünf Tropfen Kirschlorbeeröl oder ätherischen Bittermandelöls, sowohl das durch Destillation aus den bitteren Mandeln gewonnene, als das naturelle, als auch das künstlich dargestellte in ca. 2 ccm Weingeist löst und nun mit zwei bis drei Tropfen jener Mercuronitratlösung versetzt, so tritt keine Reduktion ein, die Fällung dunkelgrauen Quecksilbermetalls findet nicht statt. Das künstliche durch Mischung bereitete Bittermandelwasser (2—3 ccm) giebt, mit Mercuronitratlösung (drei Tropfen) versetzt, gewöhnlich eine schwache weifsliche oder auch weifslichgraue Trübung, während das durch Destillation hergestellte mit dem Reagens versetzt, sofort eine dunkelgraue Fällung oder Trübung bewirkt. Tritt diese letztere nicht sofort ein, so hat man auch kein durch Destillation hergestelltes Bittermandelwasser vor sich.

Da die Mercuronitratlösung zu einer weingeistigen Lösung der meisten ätherischen Öle gesetzt, sofort eine Reduktion erleidet und eine graue Fällung bewirkt, so können diese Öle auch in dem ätherischen Bittermandelöle und Kirschlorbeeröle, welche keine Reduktion bewirken, nachgewiesen werden. Eine sofortige Reduktion bewirken ferner nicht: *Ol. Cassiae cinn., Ol. Succini, Ol. Petrae, Ol. Lithanthracis, Ol. Vinoae, Ol. Vitis viniferae, Wintergreenöl.* Diese Öle, auch Phenol, würden im Bittermandelöle mit diesem Reagens nicht nachgewiesen werden können. Nun ist das ätherische Bittermandelöl in der sechsfachen Menge verdünntem Weingeist von 0,895 spez Gew. (fünf Tropfen Öl in 30 Tropfen) klar löslich, es würde also, wenn jene Öle im ätherischen Bittermandelöle gegenwärtig wären, unter gleichen Umständen keine klare Lösung erfolgen. Kirschlorbeeröl giebt schon mit der dreifachen Menge verdünntem Weingeist eine klare Lösung. Ob sich das Kirschlorbeerwasser (Aq. Lauro-Cerasi) ähnlich wie das Bittermandelwasser verhält, konnte Vf. nicht eruieren wegen Mangels desselben. (Pharm. C.-H. **26.** 316.)

H. Hager, *Prüfung des ätherischen Senföls. Unterscheidung des künstlichen Senföls von dem natürlichen.* Das Senföl ist mit verschiedenen fremden Flüssigkeiten verfälscht in den Handel gebracht worden. Um mehrere dieser Fälschungen kurz und leicht zu

erkennen, dient eine zehnprozentige Mercuronitratlösung. Werden fünf Tropfen des natürlichen Senföles in 2—3 ccm reinem Weingeist gelöst und nun mit zwei bis drei Tropfen der Mercuronitratlösung versetzt, so tritt sofort eine weifse Trübung ein, welche alsbald in hellgrau übergeht, und die Mischung erscheint als milchige hellgraue Flüssigkeit, welche nach einigen Minuten einen blafs- oder hellgrauen Bodensatz bildet, welcher Stunden hindurch hellgrau bleibt. Über dem hellgrauen Bodensatz sammelt sich eine weifsliche oder grauweifsliche trübe Flüssigkeit.

Künstliches Senföl, wenigstens drei dem Vf. zur Hand stehende Sorten, zu fünf Tropfen in etwa 2 ccm Weingeist gelöst und mit zwei bis drei Tropfen Mercuronitratlösung versetzt, erzeugt sofort einen dunkelgrauen Niederschlag.

Wie das künstliche Senföl verhalten sich die Senföle, welche mit Phenol, Amylalkohol, Gewürznelkenöl verfälscht sind.

Mit Mirbanöl verfälschtes Senföl ergiebt auf Zusatz der Mercuronitratlösung einen weifslichen, schnell in kräftiges Grau übergehenden Niederschlag. Fünf Tropfen dieses Senföles geben übrigens mit 1,5—2 ccm 90prozentigen Weingeist eine trübe Lösung, wodurch diese Fälschung leicht erkannt wird.

Mit Schwefelkohlenstoff verfälschtes Senföl verhält sich dem reinen Senföle einigermafsen ähnlich, nur geht der weifse zuerst auftretende Niederschlag weit langsamer in einen hellgrauen über. (Pharm. C.-H. **26**. 316—17.)

Kleine Mitteilungen.

Ölfarbenanstrich auf Cementverputz. Es ist in technischen Zeitschriften wiederholt hervorgehoben worden, dafs Ölfarbenanstrich auf frischem Cementputz unhaltbar ist, weil die noch längere Zeit nach Erhärtung des Putzes stattfindenden Ausscheidungen von Wasser und Kalk die Ölfarbe zerstören. Gelegentlich ist auch angegeben worden, dafs mindestens drei bis vier Monate nach Herstellung des Putzes vergehen müfsten, ehe ein Ölfarbenanstrich vorgenommen werden dürfe. Diese Zeit ist indes nach anderwärts gemachten Erfahrungen zu kurz bemessen. Die auf die Ölfarbe zerstörend wirkenden Ausscheidungen aus dem Cementputze dauern ein bis zwei Jahre lang, und es sollte als Regel gelten, dafs vor Ablauf des zweiten, auf die Anfertigung des Putzes folgenden Frühjahrs niemals ein Ölfarbenanstrich aufgebracht wird. Allerdings mufs zugegeben werden, dafs es nicht schön aussieht, wenn eine Putzfaçade zwei Jahre lang in dem schmutzig gelbbraunen Naturtone des Cementes steht. Dem ist aber leicht durch einen einfachen Cementfarbenanstrich abzuhelfen, welcher den Ausscheidungen aus dem Cementputze freien Durchzug gestattet. Die Farbe zu diesem Anstrich wird entweder nur aus Cement und Wasser mit etwas Zusatz von Schwarz bereitet, oder es wird, um sie haltbarer und fester haftend zu machen, statt des Wassers Wasserglas verwendet und so das Material für den sogenannten Cementsilicatanstrich gewonnen. Beide Arten des Anstriches können sofort nach erfolgtem Trocknen des Putzes aufgebracht werden und nehmen einen schönen grauen Ton an. Bei einigermafsen sorgfältiger Anfertigung dieses Anstriches kann derselbe durchaus gleichfarbig und fleckenlos hergestellt werden; bei Anwendung von Wasserglas bleibt die Farbe jahrelang unverändert. Auch farbige Ornamente aus Wasserglasfarben lassen sich auf solchem Anstriche anbringen und sind meistens auf der besonders günstigen grauen Grundfarbe von guter Wirkung. (Centralbl. d. Bauverw.; Ind.-Bl. **22**. 356—57.)

Über Keratin zum Überziehen der Pillen, von GISSMANN. Als aufzulösenden Hornstoff benutzte Vf. zerschnittene Federkiele, welche in einen Glaskolben von 400 ccm Inhalt gebracht und mit ca. 200 ccm stärkster Essigsäure übergossen wurden. Der Inhalt des auf einem Drahtnetze stehenden offenen Kolbens wurde nun durch 24—36 Stunden von einer kleinen Gasflamme in fortwährendem leichten Kochen erhalten, so dafs die aufsteigenden Essigsäuredämpfe sich schon in dem mittleren Teile des Kolbenhalses durch die Luft abkühlten und zurückflossen.

Nach einiger Zeit beginnt sich die kochende Flüssigkeit gelb zu färben, die Abschnitte der Federkiele quellen auf und lösen sich nach der angegebenen Zeit zu einem dickflüssigen, gelbbraunen Liquidum, bis auf einen geringen Rückstand. Die erhaltene essigsaure Flüssigkeit wurde durch etwas Glaswolle filtriert und in einer Porzellanschale bis zur Extraktkonsistenz auf dem Wasserbade, unter gut ziehendem Abzug, eingedampft.

Der Rückstand in der Porzellanschale war eine dicke, braune Substanz mit etwas freier Essigsäure, die nach dem Trocknen sehr harte, hornartige, durchscheinend braune Lamellen von Keratin gab. Dieses extraktartige, in wenig Essigsäure bei vorsichtigem Erwärmen gelöste Keratin benutzte Vf. in bekannter Weise, nachdem die Pillen etc. getrocknet und mit etwas Talg überzogen sind, zum Keratinieren der Pillen durch zweimaliges Trocknen und Rollieren derselben in

dem dickflüssigen Keratin. Die Spuren freier Essigsäure, welche beim Trocknen der keratinierten Pillen sich verflüchtigen, sind für die meisten der Magenwirkung zu entziehenden Medikamente, wie Silber, Gold, Arsen, Quecksilber etc., ohne verändernden Einfluſs.

Das so erhaltene Keratin ist in Wasser, Salzsäure und Pepsin unlöslich. Durch Wasser, Alkohol, Äther wird es aus der essigsauren Lösung weiſsgelblich gefällt. In Alkalien ist es löslich; es wird z. B. durch Eindampfen mit überschüssigem, starkem Ammoniak vollkommen gelöst und giebt, nach dem Abdampfen dieser Lösung zur Extraktkonsistenz, einen braunen, nach dem Trocknen hornartigen Rückstand, der freie Essigsäure nicht mehr enthält, und zur Einhüllung von Medikamenten gebraucht werden kann, die durch Spuren von Säure gefährdet oder verändert werden. (Pharm. Centralh. **26**. 432. Breslau.)

Nachweis von schweren Kohlenwasserstoffen in den Fetten des Handels. von F. Nitsche. 10 g des zu untersuchenden Fettes oder Öles werden in einem 100 ccm Kölbchen mit 7 g Natronlauge von 38° B. und 30 g Alkohol (90—96 p. c.) im Wasserbade bis zum beginnenden Sieden des Alkoholes erwärmt und nun langsam 40 g Glycerin (28° B.) hinzugefügt. Zu der Seifenlösung, welche bei Gegenwart irgend bedeutenderer Mengen von Kohlenwasserstoffen stets trübe ist, werden 10 ccm Benzin zugesetzt und kräftig durchgeschüttelt. Das Benzin nimmt die Kohlenwasserstoffe auf und trennt sich von der Seifenlösung leicht und vollständig, da letztere infolge des Glycerinzusatzes auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr erstarrt; die Glycerinseife wird dabei vollkommen transparent.

Will man nur die Gegenwart von Mineralölen, Paraffin und dergl. konstatieren, so genügt es, eine kleine Probe des über der Seifenlösung stehenden Benzins auf einem Uhrgläschen abzudampfen; der eventuelle Rückstand läſst zugleich die Natur der vorhandenen Kohlenwasserstoffe erkennen. Eine annähernd genaue quantitative Bestimmung derselben ist allein schon durch zweimaliges Durchschütteln der Seifenlösung mit je 10 ccm Benzin, Abheben, Filtrieren und Verdampfen desselben zu erzielen; doch ist es genauer und schneller, 10 g des Originalfettes zu verseifen, die Fettsäure abzuscheiden, zu titrieren und deren Titer mit dem Titer jener Fettsäure in Relation zu bringen, welche man aus der mit Benzin gewaschenen, also kohlenwasserstofffreien Glycerinseife durch Zersetzen mit Schwefelsäure und anhaltendes Kochen erhalten hat.

Diese Probe ist selbstverständlich auch anwendbar, um Stearinkerzen und Kerzenmaterial auf das Vorhandensein von Paraffin, Ceresin, Mineralwachs und dergl. zu prüfen, und hat dieselbe den groſsen Vorteil, derartige Zusätze beim Abdampfen des Benzins unverändert zurückzulassen, so daſs dieselben auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften untersucht werden können. (Seifenfabrikant. 1885. No. 48; Pharm. Centralh. **26**. 393.)

Inhalt: Benedikt, R. und R. Zsigmondy, Best. des Glycerins 969. — Blair, A. A., Wertbest. des essigsauren Kalkes 972. — de Bruyn, C. A. L., Kondensationsprodukte des Akroleïns 961. — Colson, A., Substitutionen in den Methylbenzolen 963. — Engler, C., Apparat zur Unters. von Schmierölen 974. — Garnier, L., Arsen in Chlorkalk und Kaliumchlorat 972. — v. Georgievics, G., Einw. von Ammoniak auf Anthragallol 964. — Gissmann, Keratin zum Überziehen der Pillen 975. — Goldschmidt, G., Papaverin 967. — Hager, H., Prüfung des arabischen Gummis 972; Prüf. des ätherischen Kirschlorbeeröls 974; Prüf. des äther. Senföls 974. — Haslam, A. R., Einw. von Kalk auf Chinin 970. — Hazura, K. und R. Benedikt, Chlor- und Bromderivate des Phloroglucins 964. — Hilsebein, E., Einw. von Fünffachchlorphosphor auf Mekonsäure 964. — Hönig, M. und St. Schubert, Ätherschwefelsäuren einiger Kohlehydrate 962. — Hötte, B., Phenylparamid 964. — Jacobj, C., Harnstoffbest. 968. — Jean, F., Best. der Gerbstoffe 968. — Julius, P., Hydrobromapochinin 964. — Klein, F., Bestimm. des sauren weinsauren Kaliums in Rohweinsteinen und der Weinhefe 971. — Koppeschaar, W., Zusammensetzung und Gehaltsbest. des käufl. schwefelsauren Chinins 968. — Krippendorf, F., Oxykomazin 964. — Lux, F., Nachw. von fetten Ölen in Mineralölen 967. — Meldola, R., Azoverbindungen 963. — Mennel, E., Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Komensäure 964. — Morawski, H. und H. Demski, Unters. von Ölen 974. — Nitsche, F., Nachw. von schweren Kohlenwasserstoffen in den Fetten 976. — Notta und Lugan, Nachw. von Morphin im Harn 967. — Ölfarbenanstrich auf Cementverputz 975. — Pfitzinger, W., Dimethyltoluchinolin 962. Perkin, A. G. und W. H. Perkin, jun., Derivate der Anthrachinone 964. — Schädler, C., Mineralöluntersuchung 972. — Schmöger, M., Best. des Milchzuckers in der Milch 971. — Schütz, E., Best. der relativen Pepsinmenge 968. — Skraup, Zd. H., Parachinanisol 965. — Sonnenschein, A., Verh. Fehling'scher Lösung gegen Tannin 971. — Vrij, J. E., Best. des Cinchonidins in den Chininsulfaten 968. — Weinreb, C. und S. Bondi, Titration des Phenols mittels Brom 969. — Wolckenhaar, Best. des spez. Gew. von Butter und Talg 971. — Wolff, C. H., Milchfettbestimmung 972. — Young, E. B. und J. Rudolf, Apparat zur Wertbest. des Indigos 973. — Ziurek, Weinsteinverfälschung 974.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Damit keine Unterbrechung in der Zusendung erfolge, wird um gef. umgehende Bestellung für den neuen Jahrgang ersucht.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

REGISTER.

Dritte Folge. Sechzehnter Jahrgang. 1885.

I. Autoren-Register.

Adamy (R.), Siehe: Koch.
Aktienfabrik für Anilinfabrikation, Siehe: Gans & Co.
Albitzky (A.), Brechungsvermögen des Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{20}$ 136. — β—Dipropylakrylsäure 137.
Albrecht (K.), Pyrogallussäure- und Phloroglucinderivate 455.
Allain Le Canu (J.), Verb. von Essigäther mit Chlorcalcium 181.
Allen (A. W.), Anwendung des Nitrometers 520.
Allen (W.) und Köllicker (A.), Derivate des Triphenylcarbinbromürs 184.
Allihn (F.), Gaswaschflasche 20. — Trichter zum Filtrieren bei Luftabschluſs 20.
Amato (D.), Einfl. des Lichts auf die chem. Reaktionen 868.
Ampère an Davy, Zwei Briefe über das Fluor 241.
Amthor (C), Elsaſs-Lothringische Naturweine 43. — Nachw. des Caramels 68. — Nucleïn der Weinkerne 363. — Rechtsdrehender Naturhonig 504.
Andeer (J.), Hauptsitz der aromatischen Verbb. im Tierkörper 127.
Andés (L. E.), Kaladammar 927.
André, Siehe: Berthelot.
André (Ad.), Prüfung des Perubalsams 761.
André (G.), Metallische Oxychloride 132. — Ammoniakalische Sulfate des Zinks 199. — Basische und ammoniakalische Nitrate 244. — Ammoniakalisches und basisches Kupfersulfat 423.
Andreä (A.), Entstehung der Petrollagerstätten im Elsaſs 447.
Andreae (J. L.), Dichte gesättigter Lösungen fester Körper in Wasser 162. — Bestimm. der Dichte in Wasser löslicher fester Körper 162.
Anschütz (R.), Einw. von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure 610. — Traubensäure aus Fumarsäure 87. — Vacuumexiccator 913.
Anschütz (R.) und Kekulé (A.), Einige chemische Apparate 561.
Antrick (O.), Verbb. des Diacetonamins mit Aldehyden 300. — Benzylindol 303.
Armstrong (H. E.) und Miller (A. K.), Zers. und Bildung von Kohlenwasserstoffen bei hoher Temperatur 565.
Arnaud, Farbstoffe der Blätter 277.
Arnold (C.), Bestimm. der Chloride im Harn 239.
Arsonval (A. d'), Neues Element 434.
Arth (G.), Einw. von ammoniakalischem Ammoniumnitrat auf Metalle 577.
Arzruni (A.) und Traube (H.), Derivate des Chinolins und Lepidins 413.
Atanasesco, Künstl. Brochantit 686.
Atkinson (A. J.), Dampfofen mit Destillierapparat 290.
Atterberg (A.), Unters. arsenhaltiger Gegenstände 600.
Atwater (W. O.), Aufnahme des atmosphärischen Sauerstoffs durch die Pflanzen 535.
Aubert (L.) und Girard (V.), Darst. von Rohrzucker aus Stärke 927.
Aubin (E.), Bestimm. der Phosphorsäure in Düngephosphaten 600. — Siehe: Müntz.
Aubry (L.), Braugewerbe 43. — Prüfung der Gerste auf Mehligkeit 318; Prüfung ders. auf Keimfähigkeit 318.
Audoynaud (A.), Prüfung von Olivenöl 954.

Auerbach (A.), Säurewirkung der Fleischnahrung 91.
Auwers (K.), Pseudocumenol und Pseudoamidin 881.
Axenfeld (D.), Neue Eiweifsreaktion 388.

Bach, Einfl. des Rostschutzverfahrens von Bower & Barff auf die Festigkeit der Eisenstäbe 334.
Bachmeyer (W.), Molecularsphäre und Molekularstruktur 209. — Apparat zum Trocknen und Filtrieren von Niederschlägen 230.
Baelde (A.), Festellung des Zuckergehalts der Sirupe 144.
Bärwald (C.), Molybdän 424.
Baginsky (A.), Vork. von Xanthin, Guanin und Hypoxanthin 39.
Bailey, Bedeutendes Zinnerzvorkommen in den Ver. Staaten 762.
Bailey (G. H.), Vanadate der Amine 138.
Baker (H.), Natriumorthovanadate 425. 675.
Baker (H. Br.), Verbrennung in trocknen Gasen 321. 513.
Balbiano (L.), Fluorverbindungen des Kupfers 931. — Konstitution der Dibromanissäure 935.
Balland, Unterss. über das Mehl 246. — Alkaloide in alten Mehlen 937.
Bamberger (E.) und Hocker (S. C.), Reten 705.
Barbieri (J.), Siehe: Schulze (E.).
Barbieri (R. de), Zuckerrübenbau Italiens 42.
Barnes (J.), Trennung der Metallchloride im Salzsäureniederschlag 282.
Barth (L.) und Schreder (J.), Aus Hydrochinon in der Natronschmelze entstehende Körper 53.
Barth (M.), Glycerinbestimm. bei der Weinanalyse 27. — Unters. des Honigs 240. — Mostgärung 398. 429. 445.
Bartoli (A.) und Papasogli (G.), Oxydation der Kohle 22. — Elektrolyse der Mellithsäure 23.
Bauer (H.), Siedepunktsanomalien der chlorierten Acetonitrile 745.
Bauer (R.), Azobenzolthiosulfonsäuren und Azobenzolsulfinsäuren 681.
Bauer (R. W.), Der aus Agar-Agar entstehende Zucker 225.
Baum (J.), Darst. von Hippursäure 595.
Baumert (G.), Flüssiger Teil der Alkaloide aus Lupinus luteus 23. — Verh. des Lupinidins zu Äthyljodid 188.
Baumhauer (E. H. v.), Thermoregulator 194.
Baumstark (F.), Methode, das Gehirn chemisch zu erforschen 346.
Bayer, Siehe: Farbenfabriken.
Béchamp (A.), Optische Inaktivität der Baumwollcellulose 53. — Ursprung der Mikrozymen und Vibrionen 166. — Polarimetrische Versuche mit einer Lösung von Baumwolle in Schweizer'scher Flüssigkeit 184. — Organismen, welche die Zymasen erzeugen 201. — Optische Inaktivität der Cellulose 428.
Beckurts (H.), Anw. von Salzsäure im Marsh'schen Apparat 29. — Ausmittelung des Arsens 29. — Arsenprobe 106. — Prüfung von Natrium bicarbonicum 106. — Flüchtiger und scharfer Bestandteil versch. Ranunculaceen 776. — Konstitution der Sulfinsäuren 836.
Beckurts (H.) und Kauder (E.), Unters. von gerösteten Cichorienwurzeln 954.
Béhal (A.), Trennung des Kupfers vom Kadmium 603.
Béhal (A. M.), Synthese eines Ketons mittels eines Kohlenwasserstoffs der Acetylenreihe 812.
Behrend (R.), Synthese von Körpern der Harnsäurereihe 679.
Behrmann (A.), Konstit. der als Umbildungsprodukt der Citramide entstehenden Monocarbonsäure des Pyridins 359.
Behrmann (A.) und Hofmann (A. W.), Umw. der Citronensäure in Pyridinverbb. 181.
Beilstein (F.), Prüfung des Petroleums 287.
Beins (H. und J.), Apparat zur Erzeugung flüssiger Kohlensäure 415.
Bel, Siehe: Le Bel.
Bell (L.), Absorptionsspektrum des Stickstoffperoxydes 658. — Spektroskopische Bestimmung von Lithium 659.
Bellamy (F.), Einw. von Metallen auf Gemenge 551.
Bémont (G.), Siehe: Etard.
Bender (C.), Studien über Salzlösungen 722.
Bender (C. J.), Krystall. Alkaloid aus der Wurzelrinde von Punica Granatum 188. — Darst. des Pilocarpins 188. — Darst. von eisenfreiem Zinksulfat 318. — Erythroxylon, Cocaïn und Cocaïdin 490. — Wirks. Prinzip der Herbstzeitlose 617.
Benecke (Er.), Nachw. des Samens der Kornrade im Mehl 395.
Benedikt (R.), Siehe: Hazura. Siehe: Weselsky.
Benedikt (R.) und Hazura (K.), Morin. 102.
Benedikt (R.) und Zsigmondy (R.), Bestimm. des Glycerins 969.
Bensemann (R.), Kakao- und Schokoladenanalysen 634.
Berendes (J.), Siehe: Fleischmann.
Berglund (E.), Chlor neben Brom zu bestimmen 386. — Brom und Chlor quantitativ zu scheiden 386.
Berlinerblau (J.), Einw. von Chlorcyan auf Amidophenetol 141.
Bernhard (W.), Bestimm. der Phosphorsäure in Eisenerz 145.
Bert (P.), Apparat zum Anästhesieren mit Chloroform und Luft 599.
Berthelot, Phosphortrifluorid 196. — Princip des Arbeitsmaximums 214. — Chemische Neutralität der Salze 216. — Die Temperaturskala und die Molekulargewichte 260. — Beziehungen zwischen den

Verbrennungstemperaturen, den spezif. Wärmen, der Dissociation und dem Druck explosiver Gasgemenge 263.—Einw. von Brom auf die Chloride 294. — Die Bezeichnungen der Alchymisten 339.—Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Detonation in explosiven Snbstanzen 436.—Geschichte des Schwefels und des Quecksilbers 500. — Einw. von Alkalien auf Phenole 804.—Neutralisation der aromatischen Säuren 840. — Verschiedene Phenole 851. — Thermochem. Studien über die aromatische Reihe 850.—Fixation des freien atmosphär. Stickstoffs durch Thonboden 904.

Berthelot und André, Antwort auf Leplay's Prioritätsreklamation 65. — Über die Vegetation: Die Carbonate in lebenden Pflanzen 649.—Die Oxalsäure in der Vegetation 709.—Unters. über die Vegetation 842.

Berthelot und Guntz, Gegenseitige Verdrängung von Fluorwasserstoffsäure und anderen Säuren 164. — Gleichgewichte zwischen Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure 164.

Berthelot und Ogier, Untersalpetrige Säure 420.

Berthelot und Vieille, Bestimm. der Verbrennungswärme von Kohlenstoff 115. — Spez. Wärme der gasförmigen Elemente 260. — Einfl. der Dichte detonierender Gasgemenge auf den Druck 263.—Explosive Gasgemenge 263.—Relative Geschwindigkeit der Verbrennung detonierender Gasgemenge 263.—Über den entwickelten Druck bei Explosion der Gasgemenge 263. —Spez. Wärme des Wassers und der Kohlensäure bei sehr hohen Temperaturen 290.

Berthelot und Werner, Bromsubstitutionen 131.—Isomerie in der aromatischen Reihe 261.—Bromsubstitutionen mehratomiger Phenole 292. — Isomerie in der aromat. Reihe 562.

Bertoni und Truffi, Ätherifikation durch Wechselzersetzung 869.

Bevan (E. I.), Siehe: Cross.

Beyer und Kegel, Darst. der Dinitrophenolsulfosäure 175.

Beyer (C.), Ein Homologes des Chinolins 187.—m-Nitromandelsäure 751. — α-γ-Dimethylchinolin 877.

Biedert (F.), Gegen Hoppe-Seyler, Trennung des Caseïns vom Albumin in der menschlichen Milch 403.

Biel (J.), Eiweifsstoffe des Kefirs 494.

Bing, (C.), Wirkung ozonisierter Luft auf das Gehirn 169.

Biscaro (G.), Volumetrische Bestimm. des Chlors 830.

Blair (A. F.), Wertbestim. des essigsauren Kalkes 972.

Bleekrode (L.), Brechungsexponenten kondensierter Gase 417.

Blomstrand (C. W.), Natürlich vorkommende Uranate 278.

Blount, Ursachen der Dekrepitation von sogen. explosiven Pyriten 717.

Bloxam (Ch. L.), Nachw. von Eisen, Aluminium, Chrom, Mangan, Kobalt, Nickel, Calcium und Magnesium im Ammoniakniederschlag 942.

Blümcke (Ad.), Abhängigkeit der spez. Wärme einiger Wasseräthylalkoholgemische von der Temperatur 561.

Blum's patentiertes Verfahren zur Verwertung der Phosphorsäure beim Thomasstahlprozefs 576.

Bochefontaine und de Koninck (O.), Physiol. Wirk. des β-Collidinhexahydrürs oder Isocicutins 333.

Bochefontaine (O. de), Siehe: Peter.

Bockhart, Blutserumquecksilber 762.

Bodenbender (H.), Genaue Ermittelung des Invertzuckers 42.—Ermittelung des Invertzuckers 149.

Bodmer (R.), Siehe: Stokes.

Boehm (R.), Hutpilze 249. — Wirkung des Cholins und Muscarins 251.

Boerrigter (B. J.), Verunreinigung des Äthers 675.

Böttger, Glasversilberung 74.

Böttinger (C.), Pyridintricarbonsäure 748.

Bohland (K.), Bestimm. des Stickstoffs im Harn 27.—Siehe: Pflüger.

Bohlig (E.), Verh. von Kaliumcarbonat zu salpetersaurem Silberoxyd 577. — Mafsanalytische Bestimm. des Chlors 692.

Boisbaudran, Siehe: Lecoq de Boisbaudran.

Bondi (S.), Siehe: Weinreb.

Bonetti, Grösste Dichte des Wassers 161.

Bongartz (J.), Bestimm. der Phosphorsäure 106.

Bonnier (G.) und Mangin (L.), Veränderung der Respiration mit der Entwicklung der Gewächse 401.—Respiration der Pflanzen 581.

Borden (J. L.), Siehe: Wood.

Borgmann (O.), Neue Benzylverbindung 456.

Bornträger (H.), Schutz für Metallflächen 415.

Bosshard (E.), Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 386. — Siehe Schulze.

Bouchardat (G.), Erstarrung und Darst. des Glykols 220; Einfachsalzsäureglykol 220.

Bouchardat (G.) und (Lafont J.), Citronenöl 780.

Bourgoin (E.), Löslichkeit des Quecksilberjodids in Wasser 82.

Bourquelot (Em.), Elektive Alkoholgärung 531. — Identität der Diastase in den Lebewesen 681. — Zusammens. und Gärung des Invertzuckers 682.

Bouty (E.), Elektrische Leitungsfähigkeit sehr verdünnter Salzlösungen 129.

Brace (de W. B.), Magnetische Drehung der Polarisationsebene 913.
Brandes (H.), Siehe: Brandes (W.).
Brandes (W.), und Brandes (H). Kulturversuche mit Zuckerrüben 67.
Brasse (L.), Vork. von Diastase in den Blättern 23; — Einw. von Diastase auf rohe Stärke 201.
Braun (H.), Titration des Harnstoffs mit Mercurinitrat 28.
Braune, Gefügeveränderung in Eisen und Stahl 574.
Brauner (B.), Chemie der Ceritmetalle 934.
Bredt (J.), Konstit. der Camphoronsäure 100.
Bremer (G. J. W.), Spaltung der von der Fumarsäure derivierenden Äpfelsäure 922.
Breslauer, Zusatz von Salicylsäure zu Bier 443.
Bretet (H.), Rhodanharne 91.
Brewer (W. H.), Schweben und Absetzen des Thons 242.
Brieger (L.), Spaltungsprodukte der Bakterien 60; — Ptomaïne 362.
Brito (Ph. S.), Nachw. von Jod bei Gegenwart von Brom 27.
Brown (H. F.) und Morris (G. H.), Nichtkrystallisierbare Produkte der Einw. von Diastase auf Stärke 569. 753.
Bruce (J. D.), Cassiterit 93.
Brücke (E.), Alkophyr 905.
Brüning, Siehe: Farbwerke.
Brunton (T. L.), Physiologische Wirkung des Brucins und Bromstrychnins 248.
Bruyn, Siehe: Lobry de Bruyn.
Buchner (E.), Einfl. des Sauerstoffs auf Lösungen 555.
Bufalini, Darst. von Jodhämin zum Nachw. von Blut 954.
Bunge (G.), Anorgan. Bestandteile des Muskels 90; — Assimilation des Eisens 91.
Bungener (H.), Degenerieren der Bierhefe 90.
Bunsen (R. W.), Kapillare Gasabsorption 289.
Burdon (K.), Titrierapparat für Zuckerfabriken 759.
Burkhard (G.), Einfl. der Konzentration auf die spez. Rotation von Invertzuckerlösungen 343; — Titration mit Lackmoid als Indikator 830.
Busse, Phenolzink als Schutzmittel gegen Fäulniss 671.

Cabella (A. G.), Derivate der Phenylzimmtsäure 946.
Cailletet (L.), Verflüssigung des Sauerstoffs 418.
Calmels (G.), Einw. der primären Alkoholjodide auf Knallsilber 5.
Calmels (G.) und Gossin (E.), Cocaïn 488.
Cammerer (W.), Stoffwechsel von fünf Kindern 144.
Canu, Siehe Allain Le Canu.
Canzoneri und Oliveri, Mono- und Dibrombrenzschleimsäure 922.
Canzoneri und Spica, Einw. von Zinkchlorid auf Acetessigäther und die Amide der Fettsäuren 869; — Kondensation von Aceton und Mesityloxyd mit den Amiden der Fettreihe 901.
Carles (P.), Titrieren des Jodkaliums 462; — Nahrungsmittelfälschung 540.
Carnelley (Th.), Das periodische Gesetz, angewendet auf gewisse physikalische Eigenschaften an organ. Körper 81.
Carnelley und Schlerschmann (J.), Einw. von Zug auf die chem. Wirkung 641.
Carnelley und Thomson (A.), Bromderivate des Diphenyls, Tolylphenyls und Ditolyls 612. 779.
Carnot (Ad.) und Proromont (P. M.), Bestimm. des Kadmiums 717.
Cassel (H. R.), Elektrolytische Goldextraktion 637.
Casthelaz (Ch.) Carbolsäuren 93.
Cavazzi (A.), Einw. von Phosphorwasserstoff auf Wismuttrichlorid 932; — Neue Wismutverbindungen 932.
Cazeneuve (P.), Darst. des Stickoxyduls 241; — Monochlormonobromcampher 361; — Isomerer Monochlormonobromcampher 361; Chlorbromcampher 789.
Cazeneuve (P.) und Linossier (G.), Einw. von Pyrogallol auf Eisen- und Kupfersalze 708.
Cazeneuve (P.) und Morel (J.), Krystallographische Eigenschaften der substituierten Campherderivate 775. 941.
Cervello, Neurin 829.
Chancel (G.), Isomerie der Ketone 51; — Charakteristische Reaktion der sekundären Alkohole 263.
Chancel (G.) und F. Parmentier, Reaktionen des Schwefelkohlenstoffes 34; — Hydrat des Chloroforms 138; — Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs und des Chloroforms 324.
Chandelon (Th.), Ausmittelung des Strychnins etc. 151.
Chanlaroff (M. B.), Butyrolakton und α-Äthylbutyrolakton 83.
Charpentier (P.), Maßanalyt. Bestimm. des Braunsteins 715.
Chastaing, Einw. von Chlor und Jod auf Pilocarpin 625; — Alkylderivate des Pilocarpins 788.
Chatard (Th. M.), Bestimm. der Alkalien in Silikaten 106.
Chatelier, Siehe: Le Chatelier.
Chautard (P.), Siehe: Clermont.
Chemische Fabrik, vorm. E. Schering, Darst. von Jodoform 347; — Verw. von Magnesium für bengalische Flammen 655.
Chiappe (E.), Erkennung von Vinolin 366.
Chittenden (R. H.) und Cummins, (G. W.), Relative Verdaulichkeit von Fischfleisch im Magen 333. 442; — Einfl. der Galle auf Stärke- und Proteïnverdauung 653.

Chittenden (R. H.) und Smith (H. E.), Palmitinsäure und Palmitine 221.
Christensen (O. T.), Darst. von Chrom- und Manganverbindungen 297.
Claassen (A), Arbutin 789.
Clarke's elektr. Zünder 654.
Clemandot, Härten des Stahls 364.
Clerc, Bestimm. des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl 924.
Clermont (A.), Trichloressigsäure 949.
Clermont (P. de) und Chautard (P.), Jodaceton 277.
Cleve (P. T.), Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf die Oxyde der seltenen Erden 198; — Samarium 244; — Didymverbb. 423.
Cloez (Ch.), Wasserstoffentwickelungsapparat 374.
Coblentz (V.), Unters. der Kaliumbromide 11.
Cohn, Degener und Maercker, Reinigung der Abflüsse der Zuckerfabriken 413.
Cohnfeld (S. G.), Darst. künstl. Holzmasse 911.
Collie (J. N.), Einw. des Ammoniaks auf Acetessigester 98.
Colson (A.). Verseifung der einfachen aromatischen Äther durch neutrale Körper 6; Einw. von Phosphorpentachlorid auf aromatische Äther 21; — Bildungswärme eigener Phtalate 725; — Substitutionen in den Methylbenzolen 963.
Convert (A.), Asbestfilter 850.
Cook (E. H.), Nachw. und Bestimm. des Jods 281. 759.
Corenwinder (O.), Einfl. mineral. Subst. auf das Wachstum der Zuckerrübe 507.
Cotton (S.), Einw. des Metalle auf Chloralhydrat 101. — Einw. von Oxydationsmitteln auf Chloralhydrat 552.
Cowley, Siehe: Paul.
Craft (J. M.), Siehe: Friedel.
Cross (C. F.) und Bevan (E. J.), Verbrennung von Kohlehydraten durch Chromsäure 924.
Cuboni (G.), Stärkebildung in den Blättern des Weinstockes 582.
Cummins (G. W.), Siehe: Chittenden.
Cundall (J. T.), Siehe: Ramsay.
Curatolo (T.), Zwei Sulfonsäuren des Phenylcumarins 947.
Curtman, Nachweis der Salicylsäure 954.
Czeczetka (G.), Stickstoffbestimm. nach Kjeldahl 282.

Dabney (Ch. W.) und Herff (B. von), Apparat zur Bestimm. von Stickstoff 145.
Dahl & Co., Darst. einer neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure 848.
Daix (V. L. Ch.) und Possoz (A. L.), Entzuckerung der Melasse 367.
Dammköhler (H.), Siehe: Otto.
Damoiseau (A.), Darstellung des Natriummonosulfides 36.
Dana (J. W.), Zerfall des Quarzits und Bildung von Sand, Kaolin und krystallis. Quarz 278.
Danilewsky (B.), Kraftvorräte der Nahrungsstoffe 538.
Davies, Ostasiatische fette Öle 508.
Davy, Siehe: Ampère.
Debray (H.), Cassius'scher Purpur 423.
Déchant (J.), Gang der Lichtstrahlen durch Glasröhren, die mit Flüssigkeit gefüllt sind 129.
Degener, Siehe: Cohn.
Degener (P.), Einfl. des Bleiessigs auf Nichtzuckerbestandteile der Rübensäfte 237. — Umkehrung der optischen Zirkularpolarisation durch kohlensaure Alkalien 561. — Zersetzbarkeit des dreibas. Kalksaccharates durch Alkalisalze 605.
Dehérain (P. P.), Kultur der Zuckerrübe 154.
Dehérain (P. P.) und Maquenne (L.), Emission von Kohlensäure und Absorption von Sauerstoff durch die Blätter 533.
Deichmüller (A.), Szymansky (F.) und Tollens (B.), β-Hydroxybuttersäure aus diabestischem Harn 346.
Delacharlonny, Siehe: Marguerite-Delacharlonny.
Demarçay (E.), Trennung des Titans von Niob und Zirkon 283.
Demsky (H.), Siehe: Morawski.
Denaro (A.), Dichlorvinylmethyläther 898.
Derby (O. A.), Besondere Arten des Vorkommens von Gold in Brasilien 278. — Brasilianische Mineralien 278.
Deslandres (H.), Ultraviolettes Spektrum des Wasserdampfes und der Tellurbanden 337.
Dessauer (Ph.), Cellulosefabrikation 109.
Dick (A.), Deltametall 159.
Dicocco (A.), Siehe: Sestini.
Didier (P.), Sulfide des Cers und Lanthans 578.
Diehl (W.), Bestimm. des Mangans 713. — Reines Manganmetall 931.
Dieterich (E.), Prüfung des Wachses 524. — Prüfung des Olivenöls 702. — Siehe: Harnack.
Dieulafait, Vulkanischer Ursprung der Borsäure 406. — Ursprung der Borsäure 539. — Ursprung der Phosphate und Thone in kalkigen Gesteinen 907. — Anwendung der Gesetze der Thermochemie auf die geologischen Prozesse 907.
Diller (J. S.), Fulgurite 94.
Ditte (A.), Fluorapatite 93. — Vanadin und Vanadinsäure 859.
Divers (E.), Konstit. der Fulminate 221. — Konstit. ungesättigter Sauerstoffsalze und Einw. von Phosphoroxydchlorid auf Sulfite und Nitrite 323. 419.
Divers (E.) und Haga (T.), Umwandlung der Nitrosulfate in Hyponitrite und Sulfite 296. — Bildung von Hyponitriten aus Stickoxyd 420 — Existenz von Barium- und Bleinitrososulfat 420. — Verh. des

Zinnchlorürs zu Stickoxyd und Salpetersäure 641. — Einwirkung von Zinnchlorür auf Salpetersäure 805.
Divers (E.) und Kawakita (M.), Zersetzung des Knallsilbers durch Salzsäure 37. 221.
Divers (E.) und Shimidzu (T.), Magnesiumhydrosulfidlösung als Schwefelwasserstoffquelle 135. — Umwandlung der Sodarückstände, welche die Wiedergewinnung des darin enthaltenen Schwefels beeinflussen 189. — Einw. von seleniger Säure auf Schwefelwasserstoff 419. — Bestimm. der Metalle als Sulfide 462. — Einw. von seleniger Säure auf Schwefelwasserstoff und von schwefliger Säure auf Selenwasserstoff 563. — Einw. der Pyroschwefelsäure auf Metalle 661. — Flüssiges Stickstoffdioxyd 662. — Darst. des Hydroxylamins 678.
Divers (E.) und Shimosé (M.), Quantitative Trennung von Tellur und Selen 460. 634.
Dixon, Zersetzung von Kohlensäure durch den elektrischen Funken 577.
Dixon (H. B.), Die Bedingungen der chemischen Veränderungen in Gasen 81.
Dixon (H. B.) und Lowe (H. F.), Zersetzung von Kohlensäure durch den elektr. Funken 741.
Dobbin (L.) und Masson (O.), Einw. von Halogenen auf die Salze von Trimethylsulfin 53. 182. 222.
Döderlein (A.), Stickoxydsauerstoffanästhesie 830.
Dogiel (A.), Eiweifskörper der Frauenmilch und Kuhmilch 793.
Donner (C.), Malerei der Alten 896.
Dorp, Siehe: Van Dorp.
Doumer, Spektroskopisches Verhalten der fetten Öle 960.
Dragendorff (G.), Beiträge zur gerichtlichen Chemie 29. — Kaffeesorten aus Brasilien 286.
Draper (H. N.), Apparat zur Entw. von kleinen Mengen Schwefelwasserstoff 98.
Dreser (H.), Nierenphysiologie 168.
Dubernard, Volumetr. Bestimm. des Kaliums 951.
Dubois (Ch.) und Padé (L.), Unters. über Fette 300. 872.
Dubosqe (A.), Siehe: Dubosqe (Th.).
Dubosqe (Th.) und Dubosqe (A.), Fransensaccharimeter für weifses Licht 849.
Dubreuil, Siehe: Naux.
Duclaux (E.), Über Keimung 142. — Einfl. des Sonnenlichtes auf die Lebenskraft der Mikrobenkeime 166. — Lebensfähigkeit der Mikrobenkeime 200. 533. — Einfl. des Sonnenlichts auf die Vitalität der Mikroben 794.
Ducretet, Bürette für alkalimetrische Bestimmungen 229.
Duggan (J. R.), Beziehungen der antiseptischen Wirkung zur chem. Konstitution 600.
Dulitz, Neuer Sprengstoff, genannt Kinetit 348.
Dunnington (F. P.), Mineralanalysen 93.
Dupré (A.), Galvanisches Element mit zwei Flüssigkeiten 373.
Duvillier (E.), α-Äthylamidopropionsäure 117. — Diäthylamido-α-Buttersäure 326. — Bildung der Kreatine und Kreatinine 341.
Duvillier (E.) und Malbot (H.), Bildung von Tetramethylammoniumnitrat 183.

Eastman (J. R.) Neuer Meteorit 94.
Ebert (G.), Verh. des Cumarins, Cumarons und der Orthocumarsäure gegen Brom 84.
Ebert (H.), Succinylobernsteinsäureäther 677.
Eberz (A.), Gerberei 318.
v. Ebner (V.), Unterschied krystallinischer und anderer anisotroper Strukturen 203.
Eder (J. M.), Verh. der Haloidverbb. des Silbers gegen das Sonnenspektrum 194. — Spektrographische Unters. von Normallichtquellen 658. — Chemische Wirkung des Lichtes 801.
Egger (E.), Unterscheidung von reinem Wein von mit Wasser verdünntem 71. — Einw. verdünnter Säuren auf Flaschenglas 173.
Ehrenberg (A.), Fulminursäure 824. — Chlor- und Bromfulminursäure 825. — Elementaranalytische Verbrennung von Gasen 923. — Natriumfulminat 948.
Eijkman (J. F.), Bestandteile von Illicium religiosum Sieb 440.
Eiseck (E.), Phosphorvergiftung 444.
Elbers (A.), Verbb. der Hydrazine mit Keton- und Aldehydsäuren 270. — Verbb. des Benzaldehyds mit salzsaurem Anilin und Zinnchlorid 271.
Elbs (K.), Synthese mittels Chloraluminium 806.
Elion (H.), Äthylacetnatriumessigäther, Acetnatriumessigäther 6. — Einw. von Natriumdisulfit auf Acetessigäther 6. — Diacetyl- und Äthyldiacetylessigäther 6.
Ellenberger und Hofmeister (V.), Verdauung des Pferdes 829.
Elliot (A. H.), Anthracen aus Wassergasteer 155.
Emich (Fr.), Verhalten der Gallensäuren zu Leim und Leimpepton 333. — Selbstreinigung natürlicher Wässer 333.
Emmerich (R.) und Sendtner (R.), Hygieinisches Institut in München 444.
Emmerling (E.), Unters. von Futtermitteln 828.
Engel (R.), Auflösung von Magnesiumcarbonat in Kohlensäure 198. — Bildung des Magnesiumhydrocarbonats 324. — Grenze der Verbindung der Dicarbonate von Magnesium und Kalium 476. — Verb. des neutralen Magnesiumcarbonats m. Kaliumdicarbonat 933. — Neues neutrales Magnesiumcarbonat 919.

Engel (R.) und Ville (J.), Zwei neue Indikatoren 758. — Bestimm. der Carbonate und Dicarbonate 758.
Engler (C.), Petroleum 254. — Staubexplosionen 718. — Apparat zur Untersuchung von Schmierölen 974.
Erdmann, Methylthiophen aus Brenzweinsäure 788.
Erdmann (H), Einw. von Schwefelsäure auf die Phenylcrotonsäuren 271. — Umwandlung von Lactonsäuren in Lactone 450. — s. Fittig.
Erhardt (F.), Brenztraubensaurer Glycidäther 811.
Ernst (C.), Elektrolytische Goldextraktion nach Henry R. Cassel 623. 637.
Errera (L.), Glykogen in den Pflanzen 440. — Glykogen in der Bierhefe 685. — Reservestoffe der Pilze 753. — Einw. von Chlor auf Camphercymol 935.
Eser (C.), Einfl. der physik. und chem. Eigensch. des Bodens auf die Verdunstung 331.
Etard (A.) und Bémont (G.), Ferrocyanwasserstoffsäure 36. — Ferrocyanwasserstoffsäure und Nitroprussiate 82. — Alkalische Ferrocyanide 165. — Glaucoferrocyanide 198.
Eugling (W.), Caseïn in der Kuhmilch und Labfermentwirkung 403.
Ewer und Pick, Darst. schwefelhaltiger Farbstoffe durch Elektrolyse 831.
Exner (Fr.), Bestimm. der Gröfse der Moleküle 470.
Eyster (G. S.), Qualitative Ermittelung der Basen ohne Schwefelwasserstoff 713.

Fahlbusch (W.), Rotwerden des Phenols 120.
Falck (F. A.), Wirk. des Strychnins 538.
Falières (E.), Bestimm. des Jodkaliums durch Eisen 602.
Farbenfabriken (vorm. Bayer u. Co.), Darst. gelber Azofarbstoffe 925. — Darst. violetter und blauer Rosaniline 925.
Farbwerke (vorm. Meister, Lucius u. Brüning), Darst. der Acetondicarbonsäure 745. — Darst. von Chinolinderivaten 747. — Darst. von Oxychinolinderivaten 747. — Darst. von am Stickstoff alkylierter Pseudostyrilen 748.
Fauconnier (Ad.), Reduction des Mannits durch Ameisensäure 340.
Feddersen (J. M.). Atropinvergiftung 444.
Feldhaus (S.), Häminkrystalle 9.
Filipow (M.), Therapeutische Bedeutung von Sauerstoff und Ozon 169.
Filsinger, Gewürzprüfung 447.
Finkener, Erkennung leichter Vergoldung oder Versilberung 31.
Fischer (B.), Reinigung verquickter Goldsachen 447.
Fischer (B.) und Philipp (O.), Dimethylamidoazobenzol als Indikator 689.
Fischer (E.) und Tafel (J.), Hydrazine der Zimmtsäure 267.
Fischer (F.), Verwertung der Hohofengase 42. Glaswaren und Glasflüsse 944.
Fischer (O.) und Körner (G.), Chrysanilin 54.
Fischer (P. W.), Dichinolyle 823.
Fischer (S.), Budapester Bier 170.
Fittbogen, Wertschätzung des Knochenmehls 904.
Fittig (R.), Laktone und Laktonsäuren 83. — Vinakonsäure 181. — Perkin'sche Reaktion 225. — Kondensation von Acetessigäther mit zweibasischen Säuren 822. — Kondensation der Aldehyde mit zweibasischen Säuren 872. — s. Rühlmann.
Fittig (R.) und Erdmann (H.), Synthese des α-Naphtols 305.
Flechsig (E.), Analyse von Lupinen, Bohnen und Maissorten 904. — s. Schulze.
Fleischmann (W.) und Berendes (J.), Zentrifugenbetrieb in der Milchwirtschaft 413.
Fleissner (F.), s. Lippmann.
Flückiger (F. A.), Bestimm. des Morphins im Opium 523.
Flückiger (M.), Kupferoxyd reduzierende Subst. im Harn 402.
Fock (A.), Thermoregulator 548.
Fodor (J. v.), Mitt. aus dem hygieinischen Institut der Budapester Universität 70. 170. 507.
Foote (H. C.), Apparat zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers 390.
Foote (T.), Darst. von Aluminium 416.
Forcrand (de), Sulfite und Disulfite des Natriums 135. — Bildungsweise der Alkoholate 162. — Glykolsäure und Glyoxal 162. — Bildungswärme des Ammoniumsulfit 162. — Ammoniumglyoxaldisulfit 266. — Bildungswärme des Ammoniumglyoxaldisulfit 275. — Natriummethylat 551. — Bildungswärme der alkal. Alkoholate 659.
Fornani, s. Vitali.
Forster (J.), Einfl. des Aschehungers auf den Tierkörper 168. — Kalkresorption im Tierkörper 168.
Fossek (W.), Oxyphosphinsäuren 88.
Franchimont (A. P. N.), Einw. von Salpetersäure auf zweibasische Säuren 380. — Reduktion des Nitrodimethylamins 381. — Einw. von Salpetersäure auf die Methylamide der Schwefelsäure 384. — Einw. der Salpetersäure auf Amine, Amidosäuren und Amide 873.
Francis (E. E. H.), Festes Filtrierpapier 291.
Frank (B.), Mycorrhiza der Bäume und Monotropa hypopitys 826.
Frankland (E.), Chemische Zersetzungen in Beziehung zu den Mikroorganismen 202. 401.
Frankland (P. F.), Leuchtkraft der Kohlenwasserstoffe 263. 426.

Frazee (F. H.), Bestimm. des Phosphors in Pillen 845.
Frémy (E.) und Urbain, Das Skelett der Pflanzen 123.
Frenzel (J.) und Weyl (Th.), Bestimm. des Kuhcaseïns 390.
Fresenius (R.), Neue Reaktion auf Titansäure 760.
Fresenius (R.) und Fresenius (W.), Prüfung des Portlandcements 190.
Fresenius (R.) und Hintz (E.), Bestimm. von Zinn in Zinnhärtlingen 760.
Fresenius (W.), s. Fresenius (R.).
Freudenreich (E. v.), Mikroorganismen der Luft hoher Gegenden 199.
Friedel (C.) und Crafts (J. M.), Zersetzende Wirkung des Aluminiumchlorids auf Kohlenwasserstoffe 274. — Pyroelektrizität des Topas 279. — Synthese von Anthracenderivaten 779.
Friedel und Roux, Einw. von Aluminium auf Chloraluminium 478.
Friedländer (P.), Nitrierung von Zimmtsäurederivaten 727.
Friedländer (P. A.), Convallaria majalis 829.
Friedländer (P.) und Lazarus (M.), Nitrierung von Zimmtsäurederivaten 778.
Friedländer (P.) und Mähly (J.), Nitrierung von p-Nitrozimmtsäure 728.
Fridolin (A.), Unters. von Gerbstoffen 62.
Friswell (A. J.), Versuche mit Bechergläsern aus Hartglas 659.
Fröhlich (E.), Benzoylierung aromatischer Phtalimide 518.
Frost (B.), Konstit. der Terebinsäure und Teraconsäure 84.
Fuchs (D.) und Pechy (J.), Marktmilch in Budapest 170.
Fuchs (P.), Therapeutische Wirk. des Natriumnitrits 11.
Furry (F. E.), Verh. der Jodsäure als Indikator 280.

Gärtner und Plagge, Desinfizierende Wirkung der Carbolsäurelösungen 665.
Gans u. Co., Darst. von Naphtolgrün 74.
Garnier, s. Schlagdenhauffen.
Garnier (L.), Arsen im Chlorkalk und Kaliumchlorat 972.
Gattermann (L.), Apparat zur Bestimm. des Stickstoffs 231.
Gautier, Magnesiumcalciumcarbonat 687.
Gautier (A.), Leukomaine 306. — Konstit. der Eiweifskörper 629.
Gautier (F.), Manganstahl 208.
Gautier (H.), Monochlormethylbenzol 596.
Gawalovsky (A.), Azotometer 162. — Gasentwicklungsapparat 369. — Exsiccatorröhre für Verbrennungsschiffchen 369. — Seifenanalyse 395. — Nachflufsbürette 458. — Reagensflasche 458. — Saug- und Druckapparat 465. — Düngewert des eingedickten Osmosewassers 535. — Krystallisiertes Ammonmagnesiumphosphat 721. Schwefelsaure Thonerde 721.
Gay (J.), Absorption von Stickoxyd durch Ferrosalze 859.
Geissler (E.), Prüfung des Pepsins 148. — Bestimm. des Fettes in der Milch 237. — Feuerlöschgranaten 864.
Genth (C.), Modus der Harnstoffausscheidung beim Menschen 248.
v. Georgievics (G.), Einw. von Ammoniak auf Anthragallol 964.
Gerber (N.), Untauglichkeit des Cremometers 143.
Gerhard (F.), Darst. von reinem Schwefelwasserstoff 672.
Gerlach (G. Th.), Alkohol und Gemische von Alkohol und Wasser 742. 818.
Gernez (D.), Krystallin. Überhitzung des Schwefels 133. — Umwandlungsgeschwindigkeit des prismatischen Schwefels in oktaedrischen 515. — Perlmutterartige Krystalle des Schwefels 563. — Reziproke Umwandl. des prismatischen und oktaedrischen Schwefels 673.
Gerrard (A. W.), Apparat zur Bestimm. des Harnstoffs 831.
Geuther (A.), Abkömmlinge des symmetrischen Isodichloräthyläthers 86. — Schwefelverbb. 135. — Zur Geschichte des Acetylacetessigäthers 266.
Gierke (H.), Färberei zu mikroskop. Zwecken 231.
Gilbert (J. H.), Siehe: Lawes.
Gintl. Riemenschmiere 192.
Gintl (W.), Bestimm. des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl 924.
Girard (A.), Zuckerbildung in der Zuckerrübe 26. — Nahrungswert des Getreidekorns 143. — Entw. der Nematoden der Zuckerrübe in Frankreich 154. — Brotgärung 796.
Girard (V.), Siehe: Aubert.
Giraud (H.). Einw. von Ammoniak auf Kalisalzlösungen 529.
Gissmann, Keratin zum Überziehen der Pillen 975.
Gladstone (J. H.), Brechungsäquivalente 193.
Gladstone (J. H.) und Tribe (A.), Einw. des Kupferzinkpaares auf organische Körper 454. 748.
Gläser (M.), Einw. von Kaliumhypermanganat auf unterschwefligsaures Natron 521.
Glaser (C.), Bestimm. der Phosphorsäure 387. — Bemerkungen zur Arbeit Karl Mohrs 387. — Bestimm. der zurückgegangenen Phosphorsäure 387.
Globeck, Linoleum 365.
Glupe (O.), Wirk. der Caffeïnsalze bei Herzkrankheiten 444.
Godefroy (L.), Hydrate des Chromsesquichlorids 165.
Göbel, Schwefelbergwerk Swoszowice 319. — Ultramarin 324.

Göring (Th.), Gewinnung von konzentrierter Essigsäure 72.
Goldmann (E.), Schicksal des Cystein und Entstehung der Schwefelsäure im Tierkörper 404.
Goldschmied (G.), Papaverin 663. 967.
Goppelsroeder (F.), Ätzen von Indigblau und Türkischrot auf elektrochem. Wege 43. — Bildung der Indigoküpe auf dem Zeuge selbst mit Hilfe des galvanischen Stromes 43.
Gore (G.), Einw. der Wärme auf Ammonium- und Kaliumfluochromat 673.
Gorgeu (A.), Kobaltoxydoxydul 165. — Künstl. Darst. der natürlichen Mineralien 539.
Gossin (D.), Einw. von Schwefelsäure auf Jodcyan 198.
Gossin (E.), Siehe: Calmels.
Govan, Siehe: Mac Govan.
Gräbe (C.), Schmelzpunktsbestimm. 833.
Graebe (C.) und Schmalzigang (H.), Diphtalyl 384.
Gräff (F.), Verh. von Nitrotuidinen gegen reduzierende Subst. 726.
Grandeau (H.), Phosphate 421.
Grandval (A.) und Lajoux (H.), Nachw. von Salpetersäure 694.
Graves (E. E.), Bestimm. von Kohlenstoff in Phosphor 105.
Green (A. G.), Einw. von Zinkäthyl auf organ. Verbb. 327.—Siehe; Morley.
Griess (G.) und Harrow (G. G.), Cholin in Hopfen 328. 553.
Griffiths (A. G.), Anwendung des Eisensulfats in der Agrikultur 67. 246.
Grimaux (E.), Verh. von Leucin und Tyrosin zu Phosphoroxychlorid 103. — Eiweifskörper und die Koagulation der Eiweifskörper 730.
Groddeck (v. A.), Klassifikation der Erzlagerstätten 539.
Groshans (J. A.), Periodisches Gesetz von Mendelejeff und das Gesetz der Dichten 219. — Anw. des Gesetzes der Dichtezahlen auf Lösungen 418.—Dichte der Substanzen 418. — Spezifisches Gewicht wasserhaltiger Krystalle 867. — Siedepunkte 867.
Gruber (O.), Darst. von Schwefelsäureanhydrid 75.
Gubbe (O.), Optisches Drehungsvermögen des Invertzuckers 343.—Monographie des Strontiums 933.
Guignet (Ch. E.), Nitrocellulosen 874.
Guignet (E.), Glycyrrhizin in den Pflanzen 187. 779. — Extraktion des grünen Farbstoffes der Blätter 245.
Guillemin (G.), Kobaltkupferlegierungen 775.
Gumpert (Fr.), Cyansaures Phenyl 224. — Isocyansaures Phenyl 936.
Guntz, Verbb. des Fluors mit den Metallen 132.— Bildungswärme des Antimonbromürs und -jodürs 661. — Siehe: Berthelot.
Guthrie (F. B.), Löslichkeit gewisser Salze in schmelzendem Natriumnitrat 135.
Guyot (P.), Zersetzung des Jodkaliums 806. — Verfälschung des Phenolphtaleïns 830.

Haas (B.), Bestimm. der schwefligen Säure im Wein 281.—Entzündung vegetabil. Stoffe durch Salpetersäure 719. 732.
Haga (T.), Siehe: Divers.
Hager (H.), Rotwerden des Phenols 120. — Dasselbe 120. — Prüfung des Leberthrans 148.—Arsennachweis 232.—Reaktion zur Unterscheidung der Chloride, Bromide und Jodide des Natriums und Kaliums 315.— Diphenylamin und krystall. Phenol als Reagenzien 586.— Diphenylamin als Reagens auf Chlor 588. — Darst. von Honig 655. — Prüf. des Kartoffelspiritus 695. — Naphtol und Schwefelsäure als Reagens 693. — Naphtol als Reagens auf Chlor und Brom 692. — Sulfocarbonate für Schwefelwasserstoff bei der Prüfung der Arzneikörper 689. — Cyanidiertes Ferrichlorid als Reagens 760. 761. — Reagens auf Benzoesäure 761. — Erkennung von verfälschtem Honig 764. — Anw. der Sulfocarbonate des Ammoniums und Kaliums in der qualit. und quant. Analyse 830. — Nachw. des Terpentinöls 955. — Liquor thioticus 923. — Verwendung der Sulfocarbonate des Ammoniums an Stelle des Schwefelwasserstoffs 923. — Prüfung des ätherischen Kirschlorbeeröles und Bittermandelöles 974. — Prüfung des Senföles 974. — Prüfung des arabischen Gummi 972.
Haitinger (L.), Dehydracetsäure 344.
Haitinger (L.) und Lieben (Ad.), Chelidonsäure 488.
Hammarsten (O.), Gehalt des Kuhcaseïns an Schwefel und Bestimm. des Schwefels in Proteïnsubstanzen 385.
Hampe (W.), Zusammens. der raffinierten Harzbleie 528.—Trennung des Zinks von Metallen 603. — Bestimm. des Mangans 714.
Handl (A.), Übereinanderschichten verschieden dichter Flüssigkeiten 467.
Hanriot, Wasserstoffsuperoxyd 134. 198.
Hansen (A.), Farbstoffe der Blüten 718.
Harnack (E.), Ein basischer Begleiter des Pilocarpins in den Jaborandiblättern 628.
Harnack (E.) und Dietrich (E.), Wirk. des Rubidium- und Cäsiumchlorids auf den quergestreiften Muskel des Frosches 459.
Harrow (G. H.), Siehe: Griefs.
Hart (D.), Nachw. von Jod, Brom und Chlor 281.
Hartley (W. N.), Relation zwischen der Molekularstruktur der Kohlenstoffverbb. und ihren Absorptionsspektren 469.
Haslam (A. R.), Einw. von Kalk auf Chinin 970.

Hassack (C.), Verh. von basischem Kupfercarbonat gegen reduzierenden Wasserstoff 775.
Haupt (G.), Petroleumindustrie West-Galiziens 540.
Hautefeuille (P.) und Margottet (J.), Polymorphismus der Siliciumphosphate 4.
Hautefeuille (P.) und Perrey (A.), Oxychloride des Aluminiums 477. — Scheinbare Verflüchtigung des Siliciums bei 440° 479.
Hay (G.), Natürlicher Gas in den Ver. Staaten 764.
Hayduck (M.), Degenerieren der Hefe 48.
Hazura (K.), Siehe: Benedikt. Siehe: Weidel.
Hazura (K.) und Benedikt (R.), Chlor- und Bromderivate des Phloroglucins 964.
Hefelmann (R.), Entschwefelung der Thioharnstoffe mit Quecksilbercyanid 884.
Heide, Siehe: Van der Heide.
Heiner, Bestimm. des Harzes in Seifen 604.
Heinzelmann, Was entsteht aus dem im Spiritus enthaltenen Fuselöl bei der Essigbereitung 334.
Hellriegel (H.), Verh. des Bodens zum Wasser 331.
Hembert (F.) und Henry, Darst. des Wasserstoffgases 925.
Henius (M.), Ammoniakderivate des Benzils 613.
Hennekeler, Siehe: Van Hennekeler.
Henninger, Siehe: Wurtz.
Henrichsen (W.), Siehe: Ostermayer.
Henry, Siehe: Hembert.
Henry (L.), Löslichkeit der Verbb. der Oxalsäurereihe 117. — Schmelzbarkeit in der Oxalsäurereihe 137.— Halogensubstitutionsprodukte der Propionsäure 178. — Normale Nitrile der Brenzweinsäure und Bernsteinsäure 328.—Amide der Oxaladipingruppe 382.—Primäre Haloidderivate des Äthyläthers 427. — Flüchtigkeit der sauerstoffhaltigen Nitrile 428.— Flüchtigkeit der gechlorter Nitrile 553. — Veränderung der Eigenschaften in den Chloracetylderivaten 675. — Methylenderivate 808. — Polymerie der Metalloxyde 855. — Flüchtigkeit der gemischten organ. Verbb. 920.
Hensgen (C.), Neue Doppelsalze der Chromsäure 423. — Verbindungen des Manganoxyduls mit Chromsäure 859.
Heppe (G.), Nachw. der Verfälschungen von Citronenöl durch Terpentinöl 636.
Herberts (H.), Flüssige Kohlensäure 543. 558.
Herff (B. v.), Siehe: Dabney.
Hermann (P.) und Tollens (B.), Zucker der Schneebeeren 565.—Analyt. Bestimm. des Zuckers in der Rübe 633.
Herrmann, Krystallisation aus gemischten Lösungen 291.
Hertwig (O.), Einfl. der Schwerkraft auf die Teilung der Zellen 583.
Herz (J.), Bestimm. der schwefligen Säure im Bier 523.
Herzberg (W.), Papierprüfung 316.
Herzfeld (A.), Bestimm. der Zuckerarten 604.
Herzog (M.), Glas- und Spiegelglasversilberung 349. — Darst. von Aluminium 907.
Hess (E.) und Luchsinger (B.), Toxikologische Beiträge 92.
Hesse (O.), Synthese des Homochinins 103. —Dicinchonin 306.—Opionin 615. — Fett oder Wachs aus Chinarinden 632.
Hesse (W.), Kohlensäuregehalt der Luft in einem Tunnelbau 34.—Wasserfiltration 169.
Heurck, Siehe: Van Heurck.
Heynsius (A.), Verh. der Eiweifsstoffe zu Salzen der Alkalien und alkalischen Erden 308.
Hidden (W. E.) Mineralogische Notizen 278. — Hanksit 907.
Hilger (A.), Verfälschung der Gewürze 636.
Hilger (A.), Mayrhofer (J.) und Röse, Mitteil. aus der Praxis 155. — Farbbiere; gemahlene Würze im Handel, Glasapparate; Salicylsäure im Bier 155.
Hiller (E.), Alkaloidgehalt der Lupinen 309. — Knochenunters. am Skelett eines Vogels 309.
Hilsebein (E.), Einw. von Fünffachchlorphosphor auf Mekonsäure 964.
Hintz (E.), Siehe: Fresenius.
Hintze (C.), Krystallographische Kenntnis organ. Verb. 299. — Krystallographie der Terpentetrabromide 487.
Hirschfeld (M.), Reaktion auf Chloralhydrat 236.
Hochstetter (H.), Melilotsäure 84.
Hodgkinson (W. R.), Fluoren 361.
Hödl (E. J.) Bleichen und Färben von Stroh 575.
Höhnel (Fr. v.) und Wolfbauer (J. F.), Pineytalg 762.
Hölz (O), Bromamidophenole 786, Siehe: Roll.
Hönig (M.), Einw. von Kaliumpermanganat auf unterschwefligsaures Natron 713.
Hönig (M.) und Schubert (St.) Ätherschwefelsäuren einiger Kohlehydrate 962.
Höpfner (C. H. W.), Entphosphorung des Roheisens 639.
Hötte (W.), Phenylparamid 964.
Hoff, Siehe: Van 't Hoff.
Hofmann (A. W.), Coniingruppe 362. — Siehe: Behrmann.
Hofmann (H.), Alkaloide der Quebrachorinde 666.
Hofmeister (F.), Resorption und Assimilation der Nährstoffe 247.
Hofmeister (V.), Siehe: Ellenberger.
Holmes, Ostasiatische fette Öle 508.
Holthof (C.), Fällung des Mangans mit Brom 67. — Einfaches Aufschliefssalz 105.
Honigmann (M.), Darst. eines Eisenoxyduloxydüberzugs auf Eisen 928.

Hood (J. J.), Bestimm. des Eisens 106.
Hoogewerff (S.) und Dorp (W. A., Van), Von Lepidin derivierende Farbstoffe 254. — Isomeres des Chinolins 490.
Hooker (S. C.), — Siehe: Bamberger. Siehe: Japp.
Hoppe-Seyler (F.), Trennung des Caseïns von Albumin in der menschlichen Milch 536.
Hoppe-Seyler (G.) Wirkung des Phenylhydrazins auf den Organismus 91.
Horbaczewski (J.), Künstliche Harnsäure und Methylharnsäure 647. — Verh. des Elastins bei der Pepsinverdauung 843. — Durch Einw. von Salzsäure aus den Albuminoiden entstehende Produkte 887.
Hornberger (R.), Gehalt und Zunahme der Sinapis alba an Trockensubstanz 401.
Horsley (J.), Unterscheidung zwischen Kunstbutter und echter Butter 634.
Houzeau (A.), Rasche Bestimm. des Stickstoffs 584.
Hugershoff (F.), Messingener Bürettenhalter 561.
Hulwa (F.), Schwemmkanalisation und Wasserversorgung der Stadt Breslau 11.
Hunt (A. E.), Bestimm. des Kohlenstoffs im Stahl 75.
Hunt (B), Bestimm. von Tannin 632. — Synthese des Tannins 753.
Hupertz (A.), Bronzen und Weißmetall 622.

Ihle (A.), Phenol und Diphenylamin als Reagens auf Kohlehydrate 761.
Isambert, Darst. des Ammoniakgases 323.
Isambert (F.), Einw. von Schwefel auf roten Phosphor 436.
Israel (B.), Wirkung des Wismut 127.

Jablochkoff, Autoakkumulator 623.
Jablonowski (G.), Einw. von Quecksilber auf den tier. Organismus 829.
Jackson (A. W.), Colemanit 278.
Jackson (L.), Reduktion von Campher zu Borneol 520.
Jacobj (C.), Harnstoffbestimmung. 968.
Jacobs, Siehe: Müller-Jacobs.
Jacobsen, (J. C.), Hefendegeneration 256
Jacquelain, Darst. gut leitender Kohle 448.
Jacquemin (G.), Darst. von Cyan auf nassem Weg 437. — Bestimm. des Cyans in Gasgemengen 460.
Jäderholm (A.), Methämoglobin 143.
Jahns (E.), Eucalyptol 188.
Jaksch (R. v.), Harnuntersuchung 313. — Vork. von flüchtigen Fettsäuren im Harn 905.
James (J. W.), Acetessigäther 120. — Einw. von Chlor auf Rhodanäthyl 181. — Derivate des Taurins 380; Darst. von Äthylenchlorothiocyanat und β-Chloräthansulfonsäure 880. — Derivate des Taurins 870; Darst. von Äthylensulfocyanid und β-Chlorpropionsäure 870.
Janowsky (J. V.), Reduktionsprodukte der Nitroazokörper und über Azonitrolsäuren 326. — Reduktionsprodukte der Nitroazokörper der Azonitrolsäuren 749.
Japp (F. R.), Siehe: Ovens.
Japp (F. R.) und Hooker (S. C.), Einw. von Aldehyden und Ammoniak auf Benzil 138.
Japp (F. R.) und Miller (N. H. J.) Additions- und Kondensationsprodukte von Diketonen und Ketonen 57. 228.
Jarius (M.), Einw. von Salzlösungen auf den Keimungsprozeß der Samen von Kulturgewächsen 904.
Jay, Nachw. von Teerfarbstoffen im Wein 27.
Jean (F.), Bestimm. der Gerbstoffe 968.
Jegel (R.), Bieruntersuchung 152.
Jeserich, Luftanalysen in hohen Regionen 805. — Einw. der Fettsäuren auf die Mitscherlich'sche Phosphorreaktion 844.
Joannis, Oxyde des Kupfers 377.
Jobst (J. v.), Gewinnung und Verwertung von Olivenöl 399.
Jochum (P.), Über Thone 605. — Einw. des unterschwefligsauren Natrons auf Metallsalze 642.
Jörgensen (S. M.), Kobaltammoniakverbb. 244. 503.
Johansson (J. E.), Verh. des Serumalbumins zu Säuren und Neutralsalzen 386.
Joly (A.), Sättigung der Phosphorsäure durch Basen 133. — Einw. der Borsäure auf Farbstoffe 164. — Krystallisiertes Hydrat der Phosphorsäure 196. — Darst. der Arsensäure und Verb. der arsenigen und Arsensäure 474. — Sättigung der Phosphorsäure mit Basen 501. — Einw. der Borsäure auf Farbstoffe 741.
Jones (E. J.), Verh. der α-Methylpropyloxybuttersäure beim Erhitzen 86.
Jorissen (A.), Bildung der Cyanwasserstoffsäure im Pflanzenreich 246.
Joulie (H.), Best. der Phosphorsäure 845.
Jowanowitsch (K.), Zerfall der Weinsäure bei Gegenwart von Glycerin in höherer Temperatur 811.
Jugenkamp (C.), Fäulnis und Gärung 401.
Julhe, Härtung des Gipses 283.
Julius (P.), Hydrobromapochinin 964.
Jungk (J. F. Carl), Analyse von Malzextrakt 237.

Kachler (J.), und Spitzer (F. V.), Camphoronsäure 488.
Kaiserliches Gesundheitsamt, Milchkontrolle 937.
Kalecsinszky (A.), Neue Apparate für chemische Laboratorien 545.
Kalman (W.) und Smolka (A.), Bestimmung des Mangans 235.

Kanonnikoff (J.), Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen 737.
Kaspar (O.), Bestimm. der organ. Subst. im Trinkwasser 392.
Kassner (G.), Nachw. von Amylalkohol und Solanidin 462.
Katterfeld (A.), Platinproduktion Rufslands 367.
Kauder (E.), Einw. von Fünffachchlorphosphor auf Succinylverbb. und Weinsäure 179.—Siehe: Beckurts.
Kawakita (M.), Siehe: Divers.
Kayser (R.), Darst. der Brillantlacke 79. — Mehlunters. 152. — Süfsholz in der Bierbrauerei 173. — Caseïnkitt für Gummi arabicum 368. — Ätzlösung für Messing 368. — Nachw. von Süfsholz im Bier 636. — Laboratoire Municipal 915. — Bleichen und Färben von Bein und Elfenbein 911.
Kegel, Siehe: Beyer
Kehrer (F. A.), Spaltpilzarten 940.
Keiser (E. H.), Siehe: Morse.
Keith, Elektrolyt. Darst. von Blei 80.
Kekulé (A.) Siehe: Anschütz.
Keller (P.), Derivate des Kyanmethins 705.
Kellner (O.), Verluste der Futtermittel beim Aufbewahren in Mieten 143. — Verdaulichkeit von Futterstoffen 599.
Kellner (O.) und Sawano (J.), Veränderung der Futtermittel 584.
Kelvey, Siehe: Mckelvey.
Kent (W. H.) und Tollens (B.), Milchzucker und Galaktose 184.
Kertesz (A.), Nachw. von Säurefuchsin in Orseilleextrakt 463.
Kestner, Siehe: Scheurer-Kestner.
Kinnicutt (L. P.) und Sweetser (R. E.), Bestimm. von Halogenen in aromat. Verbindungen 460.
Kirchner, Düngerfälschung 26. — Trocknen der Diffusionsschnitzel 512.
Kissling (R.), Prüfung des Petroleums 288.
Klein (D.) und Morel (J.), Verb. der tellurigen Säure mit Säuren 323. 501. — Dimorphismus des Tellurigsäureanhydrids 420.
Klein (F.), Bestimm. des sauren weinsauren Kaliums 971.
Klein (J.), Bildung des Tetraphenyläthans 139.
v. Klenze, Verdaulichkeit der Käsesorten 537.
Klinger (R.), Analyse des Honigs 634.
Klinkenberg (W.), Reine Saarweine 67.
Klobukow (N. v.), Apparat zum Arbeiten unter Luftabschlufs. 738. — Luftpumpenregulator 769. — Verbesserter Mohr'scher Quetschhahn 770.—Molekularstruktur und Lichtabsorptionserscheinungen 802.
Knapp (Fr.), Ultramarinblau aus Kieselerde 325. — Darst. von Ultramarinblau auf nassem Wege 920.
Knieriem (W. v.), Verwertung der Cellulose im tier. Organismus 168.
Knoll (M.), Unters. des Selterswassers 691.
Knop (W.), Analyse der Ackererden 12.
Kobert (R.), Mutterkorn 66.
Koch (G. v.) und Adamy (R.), Cement für stereochromatische Bemalung tauglich zu machen 255.
Kochs (W.), Fleischpeptone 145.
Köllicker (A.), Triphenylcarbinbromür 454.—Siehe: Allen.
König (J.), Veränderungen und Wirkungen des Rieselwassers 525. — Fabrikation des Knochenmehls 799.
Königs, Butteraräometer 830.
Koepsel (A.), Bestimm. der Konstanten für die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Natriumlichtes 913.
Körner (G.), Siehe: Fischer.
Körner (M.), Siehe: Weddige.
Kohnstein B. und Simand (F.), Bestimm. der freien Säuren in Gerbbrühen 395. 510.
Kolbe (H.), Darst. von Anthranilsäure 141. Ermittelung der chem. Konstitution des Isatins 302.
Koninck (L. L. de), Nachw. von Chloriden 691.
Koninck (O. de), Brucin 57. — Oxydation der Homonicotinsäure 228. - Zur Geschichte der Alkaloide 307. — Von Chinolinbasen derivierende Farbstoffe 540. — Siehe: Rochefontaine.
Kononowitz (N.), Isopropylallyldimethylcarbinol 220.
Koppeschaar (W. G.), Käufliches Chininsulfat 490.—Käufliches schwefelsaures Chinin 968.
Korn (O.), Abkömmlinge der Naphtochinone 791.
Koster, Prüfung des Secale cornutum 320.
Krätzer (W. H.), Zeuge und Papier etc. mit Thonseife undurchdringlich zu machen 190.
Krause (W.), Durchbohrte Objektträger 229.
Krauss (G.), Säuregehalt des Pflanzensaftes 8.
Kretschmar (M.), Bestimm. von Eisen und Aluminium 952.
Kreusler (U.), Bestimm. des Stickstoffs 105.—Will—Varrentrapp'sche Methode der Stickstoffbestimm. 171. — Bestimm. des Stickstoffs in Form von Amiden etc. 171. Verh. stickstoffhalt. Subst. gegen Amide etc. 171.—Bestimm. der Salpetersäure 171. —Digestionsofen zur Stickstoffbestimmung 693. — Thermoregulator 739. — Assimilation und Atmung der Pflanzen 827.
Krieger (C.), Westafrikanische Drogen aus Dahomey 940.
Krippendorf (F.), Oxykomazin $C_{10}H_7N_3O$ 964.
Kroupa (G.), Bürette mit Ventilverschluss 12.
Kruis (C.), Reduktionsvermögen und Bestimmung versch. Zuckerarten 313.
Krukenberg (C. Fr. W.), Farbige Derivate der Nebennierenchromogene 842.

Krukenberg (C. Fr. W.) und Wagner (H.), chemischer Bau kontraktiler Gewebe 168.
Krzen (E.), Rohglasieren der Ofenkacheln 543.
Kubierschky (C.), Thiophosphorsäuren 242.
Kügler (K.), Suberin aus Quercus Suber 62.
Külz (R.), Linksdrehende Oxybuttersäure 85.
Kulinsky (J.), Ätherische Öle 307.
Kulisch (P.), Einw. des Phosphorwasserstoffs auf Metallsalzlösungen 805.
Kunz (H.), Bestandteile der Atropa Belladonna 940.

Lacroix, Dekoration von Porzellan 75.
Lacroix (A.), Diagnose der Zeolithe 686.
Ladureau, Die Zuckerrüben und die Phosphate 711.
Ladureau (A.), Ammoniakferment 24.
Lafon (Ph.), Einw. der Selenate und Selenite auf Alkaloide. Neue Reaktion des Codeïn 626; Neue Reaktion des Digitalins 620. — Digitalin 730.
Lafont (J.), Siehe; Bouchardat.
Lajoux (H.), Siehe: Grandval.
Lalieu, Prüf. von Morphinsalzen 389.
Lamansky (S.) Schmieröle 540.
Landolt (H.), Dauer der Reaktion zwischen Jodsäure und schwefliger Säure 420.
Landwehr (H. A.), Tierisches Gummi 570. — Resorption der Fette 756.
Langley (J. W.), Die chemische Affinität 214.
Lauth (Ch.), Porzellanguſs 397.
Lawes (J. B.) und Gilbert (J. H.), Unters. des Ackerbodens 507.
Lazarus (M.), Siehe: Friedländer.
Lazarus (M. G.), Fraktion. Destill. im Dampfstrom 372.
Lea (M. C.), Kombinationen von Silberchlorid, -bromid und -jodid mit Farbstoffen 190.
Lea (Sh.), Koagulierendes Ferment von Withania coagulans 505.
Le Bel (J. A.) und Wassermann (M.), Reduktion der sechsatomigen Alkohole 609.
Le Canu, Siehe: Allain Le Canu.
Le Chatelier (H.), Über einen allgemeinen Ausdruck der Gesetze des chemischen Gleichgewichts 2. — Dissociation des Chlorhydrats 50. — Gesetze der Lösung 131. 322. — Zersetzung der Salze durch Wasser 339.
Lechartier (G.), Gebrauch kalihaltiger Düngemittel in der Bretagne 26.
Lecoq de Boisbaudran, Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Oxyde des Ceriums und Thoriums 244. — Spektrum des Samariums 244. — Legierungen von Indium und Gallium 299. — Fluoreszenz der seltenen Erden 806.
Leeds (A. R.), Frauenmilch 91. — Reinigung des Wassers durch Lüftung 448.
Léger (E.), Phenolphtaleïn in der Maſsanalyse 458.
Lehmann (E.), Amygdalin und Laurocerasin in Drupaceen und Pomaceen 570.
Lehmann (F.), Siehe: Pfeiffer.
Lehmann (H.), Die neueren Antipyretica 11.
Lehmann (K. B.), Wirkung des Liebig'schen Fleischextraktes 665.
Lehmann (Th.) und Petri (J.), Liebermann'scher Phenolfarbstoff 483.
Lehmann (V.), Selbstgärung der Hefe 684.
Lellmann (E.), Ein neues Toluylendiamin 481. — Best. der Konstit. aromatischer Diamine 481. — Drei Nitroparaxylole 482.
Lellmann (E.) und Würthner (E.), Diamine 479. — Ein neues Nitrotoluidin 480.
Lenardson (R.), Manaca 11.
Lenz (W.), Pfefferpulver 70. — Titrieren mit Kaliumpermanganat 105. — Unters. des Honigs 152.
Leo (H.), Fettbildung und Fetttransport bei Phosphorintoxikation 557.
Leone (T.), Verseifung der Naphtylcyanide 947.
Lépez (K.), Siehe: Zulkowsky.
Leplay (H.), Vegetation in der Zuckerrübe 65. — Bildung von Pflanzensäuren in Zuckerrübe und Mais 65. — Dampf-Osmoseapparat 154. — Elektive Gärung des Invertzuckers 795.
Leplay (M.), Unters. der Melassen 925.
Lerche (Fr.), Schmelzen und Gieſsen des Eisens 14.
Leubuscher (G.), Resorption im Darmkanal 757.
Leuken, Mentholstifte (Migränestifte) 176.
Leutner (W.), Krutt 172.
Levallois (A.), Bestimm. der äther. Ole 68. — Rotationsvermögen der Cellulosel ösungen in Schweizer'scher Flüssigkeit 222.
Levinstein (J.), Darst. von aromat. Nitroaminbasen 668.
Levoir (L. C.), Erhärtung und chem. Wert der Cemente 413. — Künstl. Asbest zum Dichten 464.
L'Hote (L.), Reinigung des arsenhaltigen Zinks 135.
Lieben (Ad.), Siehe: Haitinger.
Liebermann (L.), Milchfettbestimmung 69. 605.
Liebscher (G.), Konservierung der Rübenschnitzel 42. — Anbau der Zuckerrüben 154.
Liechti (L.) und Suida (W.), Anilinschwarz 29. — Türkischrotöl 43. — Verh. der Eisenoxydbeizen gegen Seide 159.
Lindet (L.), Goldphosphorbromide und Goldphosphorchlorobromid 675.
Linnemann (E.), Oxydationsprodukte des Propylenoxyds durch Silberoxyd 646. — Zirkon 666. — Absorptionserscheinungen in Zirkonen 907.
Linossier (G.), Siehe: Cazeneuve.
Lintner, Mitteilungen aus der Versuchs- und Staatsbrauerei Weihenstephan 318.

Lippmann (E.), Darst. sauerstoffhaltiger Verbb. 39.
Lippmann (E. O. v.), Leucin und Tyrosin in der Melasse 307.
Lippman (E.) und Fleifsner (F.), Cyanhydrin von Nitrosoverbindungen 839.
List (E.), Bestimm. von Glycerin im Wein und Butterunters. 150.
Lobry de Bruyn (C. A.), Propionsäure, Propionylbromid und Propionyldicyanid 356. — Beweis der Identität der beiden Orthostellen im Benzolkern 357. — Äthenylglykolsäure 950. — Bildung von Kondensationsprodukten des Akroleïns 961.
Loew (O.), Mikrochem. Nachweis der Eiweifsstoffe 237. — Verschiedener Resistenzgrad im Protoplasma 245. — Giftwirkung des Hydroxylamins 249. — Eiweifs und Oxydation desselben 308. — Bestimm. des Schwefels in Proteïnstoffen 460. — Natur der ungeformten Fermente 460.
Loewenherz, Thermometer-Konstruktionen 19.
Loewy (A.), Einfl. der Temperatur auf die Filtration von Eiweifslösungen durch tierische Membranen 730.
Loges (G.), Stickstoffhaltige organische Körper in der Ackererde 889.
Longi (A.), Bestimm. der Salpetersäure 105. — Stickstoff des Ammoniaks und der natürlichen Amide 585.
Lopatkin (M.), Einw. von Jodallyl und Zink auf Epichlorhydrin 222.
Lord (H. W.), Oxalatentwickler für Gelatineplatten 668.
Lorenzen, Mineralien von Grönland 203.
Lossen (W.), Molekular- und Atomvolum 817.
Louise (E.), Einw. von Wärme auf Benzylmesitylen 881.
Lowe (H. F.), Siehe: Dixon.
Luchsinger (B.), Siehe: Hess.
Lucius, Siehe; Farbwerke.
Ludwig (E.), Bestimm. der Harnsäure 283. 523.
Lüdeking (Ch.), Siehe: Wiedemann.
Lugan, Siehe: Nottá.
Luginin (W.), Verbrennungswärme der Äther einiger Säuren der Fettreihe 116. — Verbrennungswärme einiger Subst. der Fettreihe 132.
Lukjanow (S.), Aufnahme von Sauerstoff bei erhöhtem Prozentgehalt desselben in der Luft 10.
Lunge (G.), Einw. von Nitraten auf Eisen und Salpeter 41. — Verschiedene kleine Mitteilungen; Reduzierende Wirkung von Koks auf die in Schwefelsäure gelöste Salpetersäure 152. — Bestimm. von *o*- und *p*-Toluidin nebeneinander 392. — Existenz des Salpetrigsäureanhydrids in gasförmigem Zustand 474. — Wechselwirkung zwischen Stickoxyd und Sauerstoff 474. — Neue Anw. des Nitrometers 690. — Existenz des Salpetrigsäureanhydrids im gasförmigen Zustand 740. — Wechselwirkung zwischen Stickoxyd und Sauerstoff 740.
Lupton (N. T.), Meteoreisen von Coahuila in Mexiko 279.
Luuyt (Ch. F.), Gewinnung der edlen Metalle auf den Harzer Hütten 653.
Lux (Fr.), Nachw. von fetten Ölen in Mineralölen 967.

Mabery (Ch. F.) und Nicholson (H. H.) β-Dibromdichlorpropionsäure und β-Bromdichlorakrylsäure 41.
Mac Gowan (G.), Abkömmlinge der Methylsulfonsäure 179.
Mackintosh (J. B.), Bestimm. des Graphits in Mineralien 388.
Maclagan (H.), Probe auf Chinin 27.
Mactear, Verteilung und Kondensation der Gase in den Bleikammern 189.
Mähly (J.), Siehe: Friedländer.
Maercker, Siehe: Cohn.
Maercker (M.), Trocknung der Diffusionsrückstände der Zuckerfabriken 154. — Unters. der Körnerfrüchte und Kartoffeln auf Stärke 395.
Magie (W. F.), Kapillaritätskonstanten 547.
Malbot (H.), Siehe: Duvillier.
Mallet (J. W.), Meteoreisen 94.
Maly (R), Oxydation des Eiweifs 362. — Andesin von Trifail 406.
Mangin (L.), Siehe: Bonnier.
Mann (C.), Erkennung der Citronensäure 389.
Manoury, Saftreinigung in der Zelle der Zuckerrübe 42.
Manzoni, Siehe: Scurati-Manzoni.
Maquenne, Der bei der Zers. des Wasserstoffsupersulfids abgesch. Schwefel 563.
Maquenne (L.), Siehe: Dehérain.
Marcano (V.), Peptongärung 24. Siehe: Müntz.
Marchese (E.), Elektrolytische Behandl. der Kupferbleisteine 540.
Mareck (Fr.), Vorlesungsversuche für Schulen 257. — Thonbeschlag für Glasretorten 364.
Mares, Ausscheidung des indigschwefelsauren Natrons 947.
Margary (L.), Direkte Bildung einiger Anilinfarben auf Geweben 926. — Derivate des α- und β-Naphtolazobenzols 947.
Margottet (J.), Siehe Hautefeuille.
Martino, Platinoïd 958.
Martinon, Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Phenole 223. — Apparat zur raschen Bestimm. des Wasserstoffsuperoxyds 232. — Reduzierende Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes 421.
Martius (C. A.), Organisation des Laboratoire Municipal 659.
v. Marx und J. Wallersteiner, Glas mit Kupferlüstre 255.
Masson (O.), Siehe: Dobbin.

Matthieu-Plessy (E.), Essigsaure Lösung der alkalischen Hyposulfite 673.
Maumené, (E. J.), Zersetzung des Kupferoxydes durch die Wärme 5. — Vermeintliche elektive Gärung 569. — Invertzucker und elektive Gärung 888.
Mayer (A.), Milchanalysen 149. — Verfälschte Butter zu erkennen 395.
Mayrhofer (J.). Siehe: Hilger.
Mckelvey (J. W.), Kieselerde 94.
Medicus (L.), Schweflige Säure im Bier 253.
Meineke, Phosphorsäurebestimmung durch Molybdänfällung 522.
Meister, Lucius und Brüning, Siehe Farbwerke.
Meldola (R.), β-Azoverbindungen 56. — Konstitution der Haloidderivate des Naphtalins 614. — Haloidderivate des Naphtalins 779. — Sekundäre und tertiäre Azoverbindungen 963.
Mendes, Siehe: Teixeira-Mendes.
Mennel (E.), Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Komensäure 964.
Menozzi (A.), Neue Säure der Milchsäurereihe 921.
Merck (E.), Cocaïn 46.
Mering (J. v.), Chlorsaures Kali 249. — Siehe: Thierfelder.
Merz, Milchsäureentwickelung 143.
Metcalf (W.), Natürl. Gas 573.
Meunier (J.), β-Benzolhexachlorid 454. — Darst. des Brenzkatechins 581. — Benzolhexabromid 748.
Meunier (S.), Synthese von Anorthit 539.
Meyer (E. v.), Wirkung des Chlorsäureäthers auf die stickstoffhaltigen org. Verb. 139. — Zur Erinnerung an Hermann Kolbe 289. — Isatosäure 302. — Darst. von Anissäure 936. — Produkt im Phenylhydrazin 936. — Siehe: Riess.
Meyer (H.), Jährlicher Gang der Luftfeuchtigkeit in Norddeutschland 657.
Meyer (R.), Phenylessigsäure 516.
Michael (A.), Glykosidgruppe 305.
Michael (A.) und Palmer (G. M.), Umwandl. von org. Isocyanaten in Senföle 139. — Einw. von phenylsulfinsaurem Natrium auf Methylenjodid 141. — Phenylsulfonessigäther 648.
Michael (A.) und Wing (J. F.), Einw. von Methyljodid auf Asparagin 516. — Additionsprodukt von Chlorwasserstoffsäure zu Äthylcyanid 647.
Michaelis (A.) und Soden (H. v.), Triphenylphosphin 726. — Anilide der o-Phosphorsäure 726.
Miers (H. A.), Krystallographie des Bromstrychnins 188. 362.
Miller, Gärungsvorgänge im Mund 439.
Miller (A. K.), Siehe Armstrong.
Miller (B. O.), Darst. eines neuen gelben Farbstoffs 925.
Miller (N. H. J.), Siehe: Japp.
Millot (A.), Oxydationsprodukte des Kohlenstoffs 879.
Mills (W.), Ausscheidung der Oxalsäure durch den Harn 144.
Minkowski (O.), Kohlensäuregehalt des Blutes beim Fieber 444.
Möser (L. W.), Tinte für Zinkblech 79.
Mohr (K.), Bestimm. der zurückgegangenen Phosphorsäure 105.
Mohs (H. F.), Tiefe Bohrlöcher 910.
Moissan (H.), Arsentrifluorid 4. — Einw. des Induktionsfunkens auf das Phosphortrifluorid 34. — Darst. des Phosphortrifluorids 196. — Kaliumchromcyanür und Chromcyanwasserstoffsäure 826. — Additionsprodukt PFl_3Br_2 501. — Darst. des Chromsäurehydrates 803.
Moll (J. W.), Mikrochem. Reaktion für Tannin 236.
Moore (R. W.), Prüf. von Ölen und Fetten 523.
Moore (Th.), Neue und rasche Methode der Analyse des Neusilbers 759.
Morawski (Th.) und Demsky (H.), Unters. von Ölen 974.
Morel (J.), Siehe Cazeneuve. — Siehe: Klein.
Morin (H.), Einw. von Kadmium auf Ammoniumnitrat 578.
Moritz (J.), Inversion des Rohrzuckers 222.
Morley (H. F.) und Green (A. J.), Propylenchlorhydrin 181. 348. — Einw. von Zinkäthyl auf das Benzoat des Propylenchlorhydrins 181. 342.
Morris (G. H.), Siehe: Brown.
Morse (N. H.), Apparate zum Ablesen der Gasvolume 659. — Bestimm. des Wertes von Zinkstaub 713. — Apparat zur Reinigung von Quecksilber durch Destillation im Vakuum 739.
Morse (H. N.) und Keiser (E. H.), Apparat zur Bestimm. der Äquivalente 280.
Moser (J.), Elektrische und thermische Eigensch. der Salzlösungen 866.
Mouchet, Siehe: Symonds.
Müller (A.), Spüljauchenreinigung durch Torffiltration 11. — Bildungswärme einiger Aminsalze in verdünnter Lösung 323. — Einw. von Kohlensäure auf Chlorkalium 553. — Einw. von Kalium- und Natriumsalzen auf die entsprechenden Salze des Tetramethylammoniums 902.
Müller (F.), Ein durch Essigsäure fällbarer Eiweifskörper im Harn 597.
Müller (H.), Herst. substituierter Benzaldehyde 925.
Müller (M.), Goldpurpur 244.
Müller-Erzbach (W.), Dissociation wasserhaltiger Salze 470.
Müller-Jacobs (A.), Türkischrotölfrage 43. — Darst. wässriger Schwefelkohlenstofflösungen aus Sulfoleaten 365.
Müntz (A.), Oxydation des Jods bei der natürlichen Nitrifikation 439. — Oxydationen und Reduktionen durch Mikroorganismen im Boden 684.
Müntz (A.) und Aubin (E.), Kohlenstoffverbb. in der Luft 196.

Müntz (A.) und Marcano (V.), Perseït 138. — Bildung der salpeterhaltigen Erden in den Tropen 682.
Mulder (E.), Normale Cyansäure 222. 453. — Additionsprodukt des normalen Äthylcyanurats mit Cyanbromid 934. — Schmelz- und Siedepunkt des Cyanbromids 918.
Munk (J.), Fettresorption 829.
Musset (F.), Unters. gebrauchter Lohe 238.

Naef (P.), Vorgänge in den Schwefelsäurekammern 890.
Nasse (O.), Synthesen im tier. Organismus 247.
Natanson (Ed.) und Natanson (Lad.), Dissociation des Untersalpetersäuredampfes 292.
Natanson (Lad.), Siehe: Natanson (Ed.).
Natterer (K.), Einw. von Zinkäthyl auf α-γ-Dichlorcrotonaldehyd 38. — Parachloraldehyd 812.
Naux und Dubreuil, Seife zum Waschen mit Seewasser 734.
Needham (C. A.), Der photographische Platindruck 156.
Nellensteyn (D.), Siehe: Nellensteyn (G.).
Nellensteyn (G. u. D.) und Van Hennekeler, Saftreinigung mit Elektrizität 539.
Nemirowsky (J.), Einw. von Chlorkohlenoxyd auf Glykolchlorhydrin 299.
Nencki (M.) und Sieber (N.), Blutfarbstoff 90. 440.
Neuenburg (M.), Filtrierapparate 251.
Neugebauer (E. L.), Äthylester und Amid der Normal-γ-Oxyvaleriansäure 179.
Neuhöffer (G.), Unters. von Brunnenwasser 459.
Newbury (Sp. B.), Wirk. des Lichts auf Chlorsilber 655.
Nicati (W.) und Rietsch (M.), Fäulnisprod. des Kommabacillus 92.
Nichols (E. L.), Spektrophotometrische Studien über Farbstoffe 194.
Nicholson (H. H.), Siehe: Mabery.
Niederstadt, Unters. von Tabaksblättern 942.
Nicol (W. W. J.), Gleichgewicht in Salzlösungen 659.
Niederstadt (B.), Phosphatguano u. Ammoniake 828.
Niemeyer (M.), Gechlorte Chinone und Hydrochinone 580.
Nietzki (H.) und Gall (R.), Azonaphtalin 886.
Nitsche (F.), Nachw. von schweren Kohlenwasserstoffen in den Fetten des Handels 976.
Noack, Einfacher Brenner für monochromatisches Licht 497.
Nordmann (E.), Säurenitrile 452.
Norton (L. M.) und Prescot (C. O.), Kontinuierliche Ätherbildung 221.
Notta und Lugan, Nachw. von Morphium im Harn 967.
Nurscy (P. F.), Moderne Bronzelegierungen 955.

Ogata (M.), Einfl. der Genufsmittel auf die Magenverdauung 665.
Ogier, Siehe: Berthelot. — Siehe Vibert.
Ogston, Nachw. von Chloral 29.
Oliveri, Siehe: Canzoneri.
Olivier (L.), Regulieren und Messen der chem. Wirkung des Lichts 161.
Oliveri (V.), Einw. nitroser Dämpfe auf p-Bromanilinnitrat 936. — Einw. einiger Säurechloride auf Chloralallylat 901.
Olszewski (K.), Flüssiges und festes Sumpfgas und Stickoxyd 379. — Erstarrungstemperatur des Stickstoffs und Kohlenoxyds 435. — Siedender Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, atmosph. Luft als Kältemittel 722.
Osborne (Th. B.), Abscheidung des Zinks aus Erzen 42.
Osmond, Bestimm. des Mangans 234. — Bestimm. kleiner Mengen Schwefelwasserstoff in Gasgemengen 281.
Osmond und Werth, Zellige Struktur des geschmolzenen Stahles 198.
Ostermayer (E.), Derivate des Dichinolylins 21.
Ostermayer (E.) und Henrichsen (W.), Synthese des α-Dichinolylins 21.
Ostersetzer (J.), Stickstoff im Dünger 127.
Osthues, Wassergas 958.
Ostwald (O.), Elektrochemische Studien 833.
Ostwald (W.), Elektrische Leitungsfähigkeit der Säuren 161. — Elektrische Widerstandsbestimmungen mit Wechselströmen 467. — Chemische Dynamik 469. — Elektrochem. Studien 913.
Ott (Ph.), Phenyloxypivalinsäure 225.
Otto (J. G.), Gehalt des Blutes an Zucker 246.
Otto (R.) und Dammköhler (H.), Disulfone 139.
Oudemans (A. C.), Krystallisiertes Ferrisulfat 198. — Dichte, Ausdehnungskoeffizient und Brechungsexponent des Äthyläthers 867.
Owens (M. E.) und Japp (F. R.), Kondensationsprod. von Benzil mit Äthylalkohol 100. 614.

Padé (L.), Siehe: Dubois.
Page (C. C.), Amazonenstein 93.
Palmer (G. M.), Siehe Michael.
Panaotovic (W.), p-Methylisatosäure 226.
Papasogli (G.), Siehe: Bartoli.
Parenti (C.), Siehe: Schiff.
Parmentier (F.), Siehe: Chancel.
Parsons (H. B.), Krystallwasser im käuflichen Chininsulfat 11.

Pasteur, Ernährung ohne Mikroben 142.
Paul und Cownley, Alkaloide der China cuprea 488.
Pechmann (H. v.) und Welsh (W.), Bildung von Pyridinderivaten 185. 361.
Pechy (J.), Siehe: Fuchs.
Peine (G.), Derivate des Zimmtaldehyds 486.
Pellet (H.), Bestimm. des Zuckers der Rübe 27. — Direkte Bestimm. des Zuckers in der Zuckerrübe 150.
Pellet (H.) und Biard (L.), Raffinose 878.
Pellizzari (G.), Verb. des Ammoniaks mit Ammoniumsalzen 870.
Perkin (A. G.) und Perkin (W. H.) jun., Derivate der Anthrachinone 729. 964.
Perkin (W. H. jun.), Benzoylessigsäure 226. 302. — Magnetische Zirkularpolarisation 801. — Siehe: Perkin (A. G.).
Perrenoud, Harzsäuren aus der Familie der Abietineen 886.
Perrey (A.), Siehe: Hautefeuille.
Perry (N. W.), Gieſsen u. Schmelzen von Iridium 814.
Peter (J.), Rasche Bestimm. der Trockensubstanz in Flüssigkeiten im Vakuum 236. — Bestimm. des Schwefels in Stahl, Eisen und Gufseisen 691.
Peter (J.) und Bochefontaine (O. de), Darst. von wasserfreiem krystall. Zinkacetat 83.
Petermann (A.), Bestimm. der zurückgegangenen Phosphorsäure 387.
Petri (J.), Siehe: Lehmann.
Pettenkofer (M. v.), Trinkwassertheorie und Choleraimmunität im Fort William in Calcutta 666.
Pfaundler (L.), Einw. stark komprimierter Kohlensäure auf Glas 296.
Pfeiffer (E.), Verdauungsvorgänge 26. — Eiweifskörper der Milch und ihre Bestimmung 70.
Pfeiffer (Th.), Bestimm. des Harnstoffs 151.
Pfeiffer (Th.) und Lehmann (F.), Stickstoffbestimmung 693.
Pfitzinger (W.), Dimethyltoluchinolin 962.
Pflüger (E.), Lösungen für die Maſsanalyse 459.
Pflüger (E.) und Bohland (K.), Bestimm. des Stickstoffs im menschlichen Harn 67. 461. — Gröſse des Eiweifsumsatzes bei dem Menschen 507.
Pfordten (O. Freiherr von der), Absorptionsmittel für Sauerstoff 418.
Pfungst (A.), Versuche über Nitromethan 947.
Philipp (O.), Siehe: Fischer.
Phipson (T. L.), Respiration der Pflanzen 125.
Piccini (A.), Neue Reihe von Titanverbindungen 932.
Pick, Siehe: Ewer.
Pick (B.), Siehe: Weidel.
Pickering (S. U.), Lösungswärme von Kalium- und Lithiumsulfat 51. 219. — Lösungswärme des Magnesiumsulfates 115. Isomere Modifikationen des Natriumsulfates 135.
Pictet (R.), Ein neues Prinzip der Kälteerzeugung 289.
Pinner (A.), Zersetzung des Benzonitrils mittels rauchender Schwefelsäure 141.
Pistor, Medizinal- und Sanitätswesen der Stadt Berlin 92.
Piutti (A.), Einw. von Phtalsäureanhydrid auf die sekundären Monamine 226.
Plaats, Siehe: Van der Plaats.
Plagge, Siehe: Gärtner.
Planta, (A. v.), Chem. Zusammens. des Blütenstaubes der Haselstaude 25. — Blütenstaub der gemeinen Kiefer 942.
Plessy, Siehe: Mathieu-Plessy.
Poleck (Th.), Liquor ferri sesquichlorati etc. 93.
Poncy (C. de), Trennung und Bestimm. des Methylalkohols 148.
Popper (A.), Zersetzungen wässeriger Lösungen von Unterchlorsäure und von Chlor im Sonnenlicht 169.
Poske, Übereinanderschichten verschieden schwerer Flüssigkeiten 467.
Possoz (A. L.), Siehe: Daix.
Pouchet (A. G.), Zusammens. von Harn und Blut bei der asiatischen Cholera 443. — Alkaloidähnliche Substanz aus der Koch'schen Nährgelatine 755.
Praël (E.), Prüfung von Balsamum Copaivae 954.
Pratesi (L.), Einw. der Wärme auf Äthylnitrat 922. — Oxymethylen 898. — Einw. von Formaldehyd auf Anilin 898.
Prescot (C. O.), Siehe: Norton.
Proromont (P. M.), Siehe: Carnot.
Purdie, Einw. von Natriumalkoholaten auf Fumar- und Maleïnsäureäther 870.

Rammelsberg (C.), Oxyde des Mangans und Urans 299. — Isomorphe Silikate 687. — Skapolithgruppe 907.
Ramsay (W.), Nichtexistenz des Salpetrigsäureanhydrids in gasförmigem Zustand 641.
Ramsay (W.) und Cundall (J. T.), Oyde des Stickstoffs 296. — Nichtexistenz des Salpetrigsäureanhydrids in gasförmigem Zustand 933.
Ramsay (W.) und Young (S.), Dampfdruck der Essigsäure und Bestimmung des Dampfdruckes von Flüssigkeiten 49. —Bestimm. des Dampfdrucks von festen Körpern 219. — Verdampfung uud Dissociation 469.—Erzeugung konstanter Temperaturen 913.
Ramson (Chr.), Indigoprüfung 619.
Randolff (N. A.), Einfacher und empfindlicher Thermostat 770.
Raoult (F. M.), Einw. von Wasser auf lösliche Doppelsalze 97. — Erstarrungspunkte der Salzlösungen 340. — Einfl. der

Verdünnung auf den Erniedrigungskoeffizienten des Erstarrungspunktes der Salzlösungen 376.
Raschig (F.), Einw. der Kupferchloride auf Schwefelmetalle 437.
Ratimoff, Wirkungswert der Antiseptica 310.
Rau (H. M.), Indigoprüfung 236. 618.
Raupenstrauch (G. A.), Löslichkeit der Salze in Wasser 850.
Read (H. F.), Feiner Platindraht 832.
Recoura, Chlorhydrat des Chromchlorürs 502. — Umwandlungswärme des Chromchlorürs in Chromchlorid 772.
Reed (L.), Einw. von Borsäure auf Calciumcarbonat 198.
Reese (Ch. L.), Pinit 93.
Reformatzky (S.), Kohlenwasserstoff C_8H_{14} aus Allyldiäthylcarbinol 177. — Darst. mehratomiger Alkohole 449.
Regelsberger (F. F.), Ammoniakalische Verbb. des Uranylchlorids 199.
Regnauld (J.), Konservierung des Chloroforms 138.
Regnault (J.) und Villejean, Inhalation von Methylchlorid 406. — Inhalation von Methan 538.
Rehsteiner (C.), Quinetum 252.
Reichert (C.), Anapoklitisches Prisma für Polarimeter 913.
Reicher (L. Th.), Geschwindigkeit der Verseifung 629.
Reinhardt's Eisentitriermethode mit Chamäleon 233.
Reinhardt (C.), Spirituslampe und Wasserbäder 547. — Verbesserter Schwefelwasserstoffapparat 737.
Reinhardt (H.), Relative Feuchtigkeit und ihre Wirkung auf den Menschen 666.
Reinke, Unters. des Campecheholzextraktes 152.
Reinke (J.), Wirk. des Lichtes auf das Chlorophyll 505. — Krystallis. Xanthophyll 842.
Reitmair (O.), Bestimm. des Stickstoffs im Dünger 843.
Reitmair (O.) und Stutzer (A.), Bestimmung des Stickstoffs 693.
Remsen (J.), Sulfinide 186.
Renard (A.), Elektrolyse der Salze 867.
Renk (Fr.), Elektr. Beleuchtung des Kgl. Hof. und Nationaltheaters in München 507.
Reyer (E.), Über Erstarren 802.
Ricciardi (L.), Verb. von Sauerstoff und Wasserstoff im Dunkeln 919.
Richardson (C.), Veränderung des Grünfutters beim Aufbewahren 67. 246.
Richardson (A.), Chem. Zusammens. von Weizen- und Roggensamen 330.
Richarz (F.), Bildung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Überschwefelsäure bei der Elektrolyse der Schwefelsäure 547.
Richet (Ch.), Physiol. Wirkung der Rubidiumsalze 907.
Riemsdijk, Siehe: Van Riemsdijk.
Ries (K.), Abkömmlinge des Kyanäthins 139.
Riefs (C.) und Meyer (E. v.), Kyanmethäthin 222.
Rietsch (M.), Siehe: Nicati.
Robert, Nachw. von Eiweifs im Harn 412.
Robert (F.), Konservierung von rohem Fleische 255.
Robertson (R.), Blauer Quarz 93. — Albit 93. — Chrysokoll 93.
Robin (M.), Eisenpeptonat 755.
Robinson (H.), Bestimm. des Atomgewichts des Cers 81.
Rodatz (P.), Siehe: Stohmann.
Röder (F.), Vinakonsäure 181.
Röhmann (F.), Beziehung des Ammoniaks zur Glykogenbildung in der Leber 26.
Röse, Siehe Hilger.
Röse (B.) und Schulze (E.), Bestandteile des Emmenthaler Käse 23.
Rösler (L.), Anw. der schwefligen Säure in der Kellerwirtschaft 284.
Rössing (A.), Innere Kondensationen 593.
Rössler (C.), Dokimastische Bleiprobe auf nassem Wege 67.
Rohrbeck (H.), Trockenapparat für Laboratorien 370.
Roll (G.) und Hölz (O.), Benzyläther bromierter Nitrophenole 787.
Romburgh, Siehe: Van Romburgh.
Romm (G.), Evonymin 442.
Roozeboom (H. W. B.), Dissociation der Hydrate der schwefligen Säure, des Chlors und Broms 420. — Dissociation des Hydrats der Bromwasserstoffsäure 420. — Löslichkeit der Bromwasserstoffsäure 420. — Dissociation des Bromwasserstoffhydrats 420.
Roscoe (H. E.), Freiwillige Polymerisation der flüchtigen Kohlenwasserstoffe 921.
Rosenbach (O.), Nachw. von Zucker im Harn 68.
Rosenfeld (M.), Einfacher Apparat zur volumetrischen Elektrolyse 353.
Rosenfeldt (G.), Entstehung des Acetons 873.
Rosenthal (G.), Darst. von Thonerde 863.
Roth (C.), Darst. harzfreier Schmier- und Einfettungsöle 524.
Rousseau (G.), Darst. der Manganite der alkalischen Erden 674.
Roux, Siehe: Friedel.
Rowan (H.), Apatit 93.
Rubner (M.), Einw. von Bleiacetat auf Zucker 121. — Wärmebindung beim Lösen des Harnstoffs in Wasser 123.
Rudolf (J.), Siehe: Young.
Rüdorff (Fr.), Löslichkeit von Salzgemischen 468.
Rühlmann (M.) und Fittig (R.), Verb. des Valerolaktons und Isocaprolaktons gegen Wasser 84.
Russell (W. J.), Spektroskopische Beobachtung mit Kobaltchlorür 467.

Saare (O.), Siehe: Weigelt.
Sabatier (P.), Wasserstoffsupersulfid und perlmutterförmige Varietät des Schwefels 499. — Eigensch. des Wasserstoffsupersulfids 564.
Sacc, Samen der Baumwolle 125.
Särnström, Bestimm. des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl 234.
Sahli (W.), Pepsin und Trypsin im menschlichen Harn 585.
Sakurai (J.), Methylenchlorjodid 275.
Salkowski (E.), Verh. der Skatolcarbonsäure im Organismus 127. — Phenaceursäure im Harn 401. — Pferdeharn 402. — Eiweifsfäulnis 570.
Salkowski (E.) und Salkowski (H.), Eiweifsfäulnis 103.
Salkowski (E.), Siehe: Salkowski (H.).
Salzer (Th.), Löslichkeit des Lithiumcarbonats 637.
Sankey (H. R.), Herst. von Druckplatten auf galvanoplast. Wege 591. 607.
Sauter (A.), Konservierung von Leichen 700.
Sawano (J.), Siehe: Kellner.
Saytzeff (A.), Synthese der tertiären gesättigten Alkohole 449. — Oxydation der Ölsäure 808.
Schaag (A.), Wasserbeständige galvanische Metallplattierung 909.
Schacherl (G.), Synthese einer vierbasischen Säure und einer Isomeren der Aconitsäure 752.
Schade (O.), Tierisches und pflanzliches Pepsin 734. 761.
Schädler (C.), Mineralöluntersuchung 972.
Schaeffer (Ch. A.), Neuer Tantalit-Fundort 278.
Schär (E.), Wirk. der Blausäure auf Samen 826.
Schaller (E. J.), Caseïnfarben 701.
Schatzky (E.), Einw. von Jodallyl, Jodbutyl und Zink auf Aceton 183.
Scheibler (C.), Direkte Gewinnung des Zuckers 42. — Fehlerquelle des Apparates zur Best. der Kohlensäure 145. — Abscheidung von Raffinose aus den Rübenzuckermelassen 529. — Raffinose 679.
Scheidel (A), Darst. von Vanillin 935.
Schenkel (J.), Petroleumprüfung 29.
Scherks (E.), Oxymaleïnsäure und Oxycitraconsäure 265.
Schestakoff (W.), Nebenprod. von der Darst. des Diallylcarbinols 137.
Scheurer-Kestner (A.), Einw. von Eisenoxyd auf Sulfate 4. — Zusammens. der Verbrennungsgase des Pyrits 41. — Röstgase der Eisenkiese 283. — Verbrennungswärme der Steinkohle von Bonchamps 415. — Steinkohle von der Ruhr 540.
Schiff (H.), Phosphorsellinsäure 343. — Sogen. Isophloridzin 729.
Schiff (H) und Parenti (C.), Äthylenamidobenzoesäuren 90.
Schiff (H.) und Sestini (R.), Verbb. der arsenigen Säure mit Jod- u. Bromkalium 421.
Schiff (R.), Kapillaritätskonstanten 722.
Schiller-Wechsler (M.), Synthese einer Anilidobrenzweinsäure. 809.
Schilling (E.), Siehe: Schmidt.
Schindler (F.), Bestimmung des Futterwertes beim Heu 781.
Schischkoff (L.), Konstitution der Milch 906.
Schlagdenhauffen, Bestimm. des Mangans 146.
Schlagdenhauffen und Garnier, Arsen im Boden der Begräbnisstätten 633.
Schlegel (G.), Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Chlor und Sauerstoff 104.
Schlerschmann (J.), Siehe: Carnelley.
Schlösing (Th.), Emission von Kohlensäure und Absorption von Sauerstoff in den Blättern 534. — Zur Magnesiaindustrie 716.
Schmalzigaug (H.), Siehe: Graebe.
Schmiedeberg, Neue Fehling'sche Lösung 960.
Schmid (H.), Türkischrotöl 43.
Schmidt (E.), Unters. von Most 154.
Schmidt (E.) und Schilling (E.), Caffeïn 494.
Schmitt (C.), Käuflicher Stärkezucker und Gallisin 43.
Schmitt (Ch. E.), Kuh-, Ziegen- und Schafbutter 144.
Schmitt (M. R.), Die Oberfläche von Glas mit Chloraluminium silberglänzend zu machen 349.
Schmitt (R.), Herst. von Salicylsäure 190. — Kolbe'sche Salicylsäuresynthese 750.
Schmöger (M.), Bestimm. des Milchzuckers in der Milch 971.
Schneegans (A.), Perkin'sche Reaktion in der Fettkörperreihe 226.
Schneider (L.), Chromeisenlegierungen 503. — Wolframeisenlegierungen 503.
Schneider (R.), Atomgewicht des Wismutes 166. — Verh. des Cyansilbers zum Schwefelchlorür 934. — Fällung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers 924.
Schöne (H.), Chlorcarbonylsulfamyl 265. 899.
Schreder (J.), Isuvitinsäure 345. — Siehe: Barth.
Schröder, Glycyrrhizin in Pflanzen 779.
Schröder (W. v.), Pelletierin 103.
Schubert (St.), Siehe: Hönig.
Schuchardt (P.), Leichenalkaloide 103.
Schütt (Fr.), p-Bromorthoamidophenol 785.
Schütz (E.), Einfl. des Alkohols und der Salicylsäure auf die Verdauung 843. — Bestimm. der relativen Pepsinmenge 968.
Schulten (A. de), Kryst. Magnesiumphosphat und das entsprechende Arseniat 324. — Künstl. Darst. des Strengits 584. — Darst. von krystallis. Magnesium- und Kadmiumhydrat 687.
Schulz (H.), Giftigkeit der Phosphorsauerstoffverbindungen 249.
Schulze (B.) und Flechsig (E.), Amidbildung bei der Keimung der Pflanzensamen im Dunkeln 755.

Schulze (E.), Nachtrag zu „Amidosäuren" 363. — Quantitative Bestimmung des Asparagins und Glutamins 463. — Bildung von Sulfaten in keimenden Erbsen 826. — Siehe: Röse.
Schulze (E.), Barbieri (J.) und Bosshard (E.), Zers. der Eiweifskörper durch Säuren 58.
Schulze (E.) und Bosshard (E.), Allantoin, Asparagin, Hypoxanthin und Guanin in Pflanzen 556. — Glutamin in Zuckerrüben 753.
Schulze (H.), Verh. der selenigen zu schwefliger Säure 918.
Schulze (K. E.), Hochsiedende Phenole in Steinkohlen 184.
Schulze (R.), Kohlensäureentwicklungsapparat 849. — Thermoregulator 865. — Heiz- und drehbarer Objekttisch 929.
Schuschny (H.), Mehl 71. — Pfeffer im Kleinhandel 170.
Schwab (L.), Siehe: Weigelt.
Schwackhöfer (F.), Kalorimetrische Wertbest. der Brennmaterialien 155.
Schwalbe (Fr.), Nichtsaure Bestandteile des Bienenwachses 354.
Schwarz (C.), Chininum tannicum 830.
Schweissinger (O.), Jodgalläpfeltinktur als Reagens 26. — Trennung von Jod und Brom 105.
Scurati-Manzoni (G.), Darst. des Natriumhydrosulfits 916. — Einw. von Zinksulfit und Chromsulfit auf Manganhydrat 931.
Sebelien (J.), Eiweifskörper der Kuhmilch 627.
Seger (H.), Bestimm. hoher Temperaturen 432.
Seidel (M.), Einw. von Chlorkohlensäureäther auf Phenyl- und Diphenylsulfoharnstoff 945.
Seifert (R.), Einw. von Natriummercaptid auf Phenylester 837.
Sels, Reinigen von arsenhaltigem Wasserstoff 528.
Sendtner (R.), Siehe: Emmerich.
Senf (A.), Cyananilin 787.
Senier (H.), Crotonöl 60.
Serrant (E.), Aseptol 569. 579.
Sestini (F.), Atomgewicht und physiol. Funktion der chemischen Elemente 888.
Sestini, F. und A. Dicocco, Entkörnte Maiskolben als Futter 583.
Sestini (R.), Siehe Schiff.
Seubert, Mitscherlich'sche Phosphorreaktion 844.
Shaw (Th.), Legierung von Aluminium, Kupfer und Phosphor 848.
Shaweross (H. J.), Neues Lichtpausverfahren 668.
Shenstone (W. A.), Alkaloide der Brechnufs 188. 363. — Modifizierter Bunsenbrenner 418. 659. — Krystallis. bas. Kupfersulfat 424. 578. — Chlorierung des Phloroglucins 428.
Shimidzu (T.), Siehe: Divers.
Shimosé (M.), Siehe: Divers.
Shimoyama (Y.), Bestimm. des Chinins als Herapathit 237. — Bestimm. des Chinins als Oxalat 398.
Sieber (N.), Siehe: Nencki.
Siegfried (M.), Oxydation des Phenols mittels Nitrobenzol 785.
Siemens (F.), Neues Verbrennungs- und Heizungssystem 319. — Fabrikation des Hartglases 670.
Siewert (M.), Milchentrahmung 91.
Silva (R. D.), Darst. einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe 358. — Bild. des normalen Propylbenzols 568.
Simand (F.), Siehe: Kohnstein.
Simanovsky (N. P.), Tierischer Stoffwechsel unter dem Einfl. künstl. erhöhter Körpertemperatur 168.
Skalweit (J.), Anw. des Refraktometers in der Bieranalyse 27.
Skraup (Zd. H.), Benzoylekgonin 841. — Parachinanisol 965.
Slokum (Fr. L.), Bildung von Phenylangelicasäure und Phenylmethakrylsäure 225.
Smith (E. F.), Mineralogische Notizen 538.
Smith (E. G.), Chrysotil 203.
Smith (Fr. S.), Ozokerit 94.
Smith (H. E.), Siehe: Chittenden.
Smith (W.), Siehe: *Staub*.
Smolka (A.), Drittelbleinitrat und Pentaplumbotrinitrat 418. — Mannitbleinitrat 426. — Siehe: Kalman.
Smyth (S. R.), Eisen- und Stahlproduktion 703.
Sobrabji, Khan (B. B.), Neue Paraffine 51. 220.
v. Soden (H.), Siehe: Michaelis.
Sonnenschein (A.), Verh. der Fehling'schen Lösung gegen Tannin 971.
Sonthwick (E. B.), Wirkung wässeriger Sulfoleatschwefelkohlenstofflösungen 365.
Sostegni (L.), Humuskörper aus Torf 616.
Soyka (J.), Kanalisation 174.
Sperber (J.), Das Molekularvolum 1. 33.
Spica, Siehe: Canzoneri.
Spitzer (F. V.), Siehe: Kachler.
Spohr (L.), Inversion des Rohrzuckers 879.
Spring (W.), Einw. von Bariumsulfat auf Natriumcarbonat 897.
Squibb (E. R.), Cacaproduktion und -handel 766. 781. — Darst. des Cocaïns 926.
Stadelmann (E.), Pathologische Säure im Harn von Diabetikern 168.
Stadthagen, Enthält der Harn Cystin? 346.
Staub, (A.) und Smith (W.), Derivate des Isodinaphtyls 101.
Stebbins (J. H. jun.), Lauth's Violett und Methylenblau 190. — Neuer grüner Farbstoff aus Benzylmethylanilin 360. — Benzylmethylanilin 361. — Bestimm. von Stickstoff 585.
Steiner (A.), Löslichkeit von Gips in Lösungen von Chlornatrium, Chlorcalcium und Salzsäure 153. — Einw. von chlorsauren Salzen auf Metall 153. — Schmelz- und Erstarrungspunkt der Mischungen von Phenol und Parakresol 154.

Steiner (C. E.) Patinabildung 78.
Steiner (E.), Ersatz der Feuervergoldung 349.
Steiner (J.), Sodawasser 170. — Brot im Kleinhandel 170. — Essig 170.
Steiner (S.), Die Bleirohre der Wasserleitungen 524.
Sternberg (A.), Darst. von Ferrocyanverbindungen 863.
Stockbridge (H. E.), Neuer Extraktionsapparat für Rübenbrei 280.
Stocklasa, Verwitterung der Sandsteine 904.
Stockmann (R.), Wirksamer Bestandteil der Sennesblätter 251.
Stohmann (F.), Wärmewerte der wichtigsten Nährstoffe und Körperbestandteile 25. — Kalorimetrische Untersuchungen 513. 803. 915. 916.
Stohmann, F. und P. Rodatz, Kalorimetrische Untersuchungen 803.
Stohmann, F. und H. Wilsing, Kalorimetrische Untersuchungen 803.
v. Stojentin (M.), Einw. von Äthoxallylchlorid auf Derivate des Harnstoffs und Guanidins 880.
Stokes (N. H.), Sulfinidphtalsäure 186.
Stokes (A. W.) und Bodmer (R.), Bestimmung von Milchzucker und Rohrzucker in Gemengen 522.
Stolba (F.), Anw. des dehnbaren Nickels in chemischen Laboratorien 800.
Striegler (M.), Melanurensäure 879.
Strohmer (F.), Erkennung fremder Farbstoffe im Wein etc. 171.
Stuart (C. M.), Nitrobenzalmalonsäuren 184. 848.
Stutzer (A.), Wertbestimmung der Pepsinpräparate 310. — Die durch Magensaft unlöslichen Subst. der Futtermittel 403. — Englisch-amerikanische Fleischpräparate 414. — Trennung von Proteïnstickstoff und Amidstickstoff in vegetab. Subst. 404. — Siehe: Reitmair,
Stutzer (A.) und Reitmair (O.), Stickstoffbestimmung 924.
Suida (W.), Siehe: Liechti.
Sundberg (C.), Pepsin 404.
Sweetser (R. E.), Siehe: Kinnicutt.
Symonds und Mouchet, Reinigen von Metallgegenständen mit Säuren 78.
Szymansky (F.), Siehe: Deichmüller.

Tafel (J.), Siehe: Fischer.
Tammann (G.), Schicksal des Schwefels beim Keimen der Erbsen 557. — Nachw. und Bestimm. des Fluors 698.
Tanret (Ch.), Vincetoxin 187. — Terpinol 487. — Bildung von Alkaloiden durch Einw. von Ammoniak auf Glykose 625. — Einw. von Oxydationsmitteln auf Chloralhydrat 745.
Taquet (Ch.), Gewinnung von Chlor aus den Chlorcalciumrückständen der Ammoniaksodafabrikation 511.
Teed (F. L.), Bestimm. von Jodiden 843.
Teixeira-Mendes, Nachw. und Besimm. der Ameisen-, Essig- und Buttersäure in der Melasse 390. — Mikroben in den Filtern der Zuckerfabriken 505.
Teixeira-Mendes (J. F.), Einw. der Bernsteinsäure auf Rohrzucker 531.
Tenney (F.), Elektrolyt. Bestimm. des Bleies 27.
Terreil, Geschichte des Weinfarbstoffs und der roten Pflanzenfarbstoffe 730.
Terreil (A.), Chrysotil 279.
Terrisse (A.), Naphtalfluoresceïn und Naphtaleosin 184.
Theegarten (A.), Apparat zur Erzeugung von Leuchtgas 98.
Thierfelder (H.) und Mering (J. v.), Verh. tertiärer Alkohole im Organismus 536.
Thörner (W.), Apparat zum Auffangen und zur direkten Analyse in Wasser gelöster Gase 129.
Thomsen (Th.), Gleichgewichte in wässerigen Lösungen 868.
Thomson (A.), Bestimm. kleiner Mengen Eisen 522.—Bodenlösliche Phosphorsäure 713. — Kalorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Eisen 759. — Siehe: Carnelley.
Thomson (R. T.), Über Indikatoren 386.
Thorpe (T. E.), Atomgewicht des Titans 199.—Sulfide des Titans 503. — Bildung von Titantrichlorid 503. — Sulfide des Titans 742.
Thoulet (J.), Anziehung zwischen gelösten und in Flüssigkeiten untergetauchten festen Körpern 49. 375.
Thyss (J.), Apparat zum Mischen der Gase in den Bleikammern 416.
Tichomiroff (A.), Chem. Studien über die Entwicklung der Insekteneier 557. 829.
Tiffereau, Wirk. des Sonnenlichts auf Salpetersäure und Schwefelkohlenstoff 805.
Tilden (W. A.), Einfl. der Temperatur auf die Lösungswärme der Salze in Wasser 772.
Timiriazeff (C.), Wirk. des Lichtes auf das Chlorophyll 330.
Tissandier (G.), Apparat zur Entwicklung von Wasserstoff, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff 374.
Tollens (B.), Siehe: Deichmüller. — Siehe: Herrmann. — Siehe: Kent.
Tommasi (D.), Verbindungswärme der Wasserstoffsäuren 337. — Elektropseudolyse 433.
Tormay (R. v.), Unters. des Ausreuter 79.
Trannin (H.), Neues Saccharimeter 229.
Traub (M. C.), Lakmoïd als Indikator 279. — Thymolphtaleïn 750.
Traube (H.), Siehe: Arzruni.
Traube (J.), Bestimm. der Kapillaritätskonstanten 467. — Einfl. der Temperatur auf den kapillaren Randwinkel 801.
Trecht (H.), Schwarze Tusche auf Papier haltbar zu machen 509.

Tresh (J. C.), Hedychium spicatum 145.
Trey (H.), Basizität der Unterschwefelsäure 478.
Tribe (A.), Siehe: Gladstone.
Trinius (P.), Derivate der Hydratropasäure und künstl. Bild. der Phloretinsäure 266.
Trobach (K.), Direkte Gewinnung des Zuckers 42.
Troilius Bestimm. des Sauerstoffs in Stahl 234.
Troost (L.), Thoriummetaphosphat 663. — Chloralhydrat 428. — Dampfdichte des Thorchlorids und Formel der Thorerde 741.
Troschke, Anbauversuche mit Sorghum saccharatum 711.
Truchot (Ch.), Ammoniumfluosilikat 260.
Tscheltzow, Akkumulatoren 550. — Bildungswärme der Pikrate 770.
Tscheuschner (E.), Berechnung der Glassätze 539.
Tschirch (A.), Stärkemehlanalysen 119. — Entfernung des grünen Farbstoffs der Blätter 842.
Turner (Th.), Veränderung der Zusammens. des Gufseisens 503. 741. — Entexie 549. — Einfl. des Siliciums auf die Eigensch. des Gufseisens 605. — Bestimm. von Kohlenstoff in Eisen und Stahl 713. — Einfl. des Siliciums auf die Eigenschaften des Gufseisens 925.
Tury (A.), Mineralwasser 171.

Uffelmann (J.), Nachw. freier Säure im Magen 393.
Ulbricht (R.), Kaliumtetraoxalat als Urmafs für die Mafsanalyse 459. — Unters. von Kürbissorten 904.
Uloth, Petroleumprüfung 94.
Ulsch (K.), Zersetzung des Chlorkohlensäureesters durch Chlorzink 88.
Unger (B.), Bestimm. des Schwefels im vulkanisierten Kautschuk 395.
Upmeyer (A.), Einfl. des Lichts auf die Butter 898.
Urbain, Siehe: Fremy.

Valentini (A.), Synthese der p-Oxymethyloxyphenylzimmtsäure 946.
Van der Heide (W.), Wirksamkeit des Digitalins und Helleboreïns 251.
Van der Plaats (J. D.), Bestimm. einiger Atomgewichte 137.
Van Dorp, Siehe: Hoogewerff.
Van Hennekeler, Siehe: Nellensteyn.
Van Heurck (H.), Anw. von Styrax und Liquidambar statt Canadabalsam 231.
Van Riemsdijk (A. D.), Bestimm. des Platins nach d'Arcet in Legierungen 952.
Van Romburgh (P.), Nitramine, die von von Dialkyltoluidinen derivieren 385. — Unterscheidung von primären und tertiären Aminen 839.
Van't Hoff (H. J.), Spaltbare inaktive Äpfelsäure 452. — Chemische Dynamik —467. — Umwandlung des Schwefels 563.
Veley (V. H.), Schwefelverbindungen des Calciums 475. 741.
Verneuil (A.), Selenharnstoff und Derivate 119. — Gleichzeitige Einwirkung von Sauerstoff und Haloidsäuren auf Selenharnstoff 504.
Vibert und Ogier, Vork. von Albumin im Harn der Leichen 904.
Vidal (L.), Zauberphotographien 319.
Vieille, Siehe: Berthelot.
Vieth, Reaktion der Milchasche auf Pflanzenfarben 309.
Vieth (V.), Milchkontrolle 143. — Zusammens. von Stutenmilch und Kumis 332. — Milch der Kühe und Ziegen 756.
Vignon (P.), Trennung der Thonerde von Eisenoxyd 282.
Ville (J.), Bildung des krystallisierten Zinkhydrats 741. — Siehe: Engel.
Villejean, siehe Regnault.
Villiers (A.), Bildung von Ptomainen bei der Cholera 187. — Nitroderivate des Äthylenwasserstoffs 357. — Bildung von Alkaloiden bei Krankheiten 406. — Pathologische Harne 507.
Vincent (C.), Drei neue Verbb. des Iridiums 165. — Neue Rhodiumverbindungen 675.
Vitali und Fornani, Nachw von Chloralhydrat 389.
Vogel (A.), Chem. Wirkung des Lichts 756.
Vogel (H.), Anw. von Salicylsäure in der Brautechnik 413.
Vohwinkel (E.), Konstantes Element mit übermangansaurem Kali 541. — Galvanisches Element zur elektrischen Beleuchtung 396.
Voigt (K.), Benzoïnanilid 787.
Voigt (R.), β-Pyridintricarbonsäure 342.
Volkmann (P.), Kapillaritätskonstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt 340.
Vollmar (J. P. A.), Mittel gegen Schimmelbildung 699.
Vomacka (Ad.), Gelatiniertes Benzin zum Fleckenreinigen 272.
Vortmann (G.), Kobaltammoniakverbindungen 644.
Vries (H. de), Diffusion der Flüssigkeiten 193. — Zers. organischer Säuren durch Sonnenlicht 219. — Bestimm. der gebundenen Säuren im Pflanzensaft 394.
Vrij (J. E. de), Verh. des Chinins zu Oxalsäure 604. — Chinetum 755. — Bestimm. des Cinchonidins in Chininsulfaten 968.
Vulpius (G.), Condurangoglykosid 493. — Neues Antisepticum Jodol 894.

Wagner (A.), Nachw. von Verfälschungen der Butter 412. — Zerstörung des Holzes durch den Hausschwamm 538.
Wagner (H.), siehe Krukenberg.

Wagner (R.), Einfl. des Caffeïns auf Herz und Gefäfsapparat 907.
Wagner (Th.), m-Phenetidin 786.
Wainwright (J. H.), Bestimm. des Morphins im Opium 412.
Walker (A. O.), Anw. der Elektrizität zur Kondensation des Hüttenrauchs 732.
Wallach (O.), Terpene und ätherische Öle 303.
Wallersteiner (J.), siehe: v. Marx.
Walter (D. J.), Voltameter 801. — Galvanische Elemente 833.
Walter (J.), Verwendung des Dampfes in dem Laboratorium 291. Exsikkator 914. — Tropftrichter 914.
Wardle (Th.), Beschwerung der Seide 815.
Warington (R.), Nitrifikation 167.
Wartha (V.), Alkalische Reaktion des Glases 386.
Wassermann (M.), siehe: Le Bel.
Wasum (A.), Versuche mit basischen Ziegeln 172.
Websky (M.), Vanadinsäurehaltige Bleierze aus Argentinien 311.
Webster (Ch. S. H.), Chlorierung des Phloroglucins 593.
Wechsler, siehe: Schiller-Wechsler.
Weddige (A.), Derivate des o-Amidobenzamids 226.
Weddige (A.) und Körner (M.), Polymeres Dichloracetonitril 301.
Wegscheider (R.), Farbstoffe grüner Blätter 168.
Weidel (H.) und Blau (F.), Pyridinderivate 875.
Weidel (H.) und Hazura (H.), Hydroprodukte der Cinchoninsäure 101.
Weidel (H.) und Pick (B.), Collidin 119.
Weigelin (F.), Aseptol 335.
Weigelt (C.), Saare (O.) und Schwab (L.), Schädigung der Fischzucht durch Abwässer 508.
Weigelt-Rufach (C.), Extraktbestimm. in Wein 68.
Weigert (L.), Einfl. der schwefligen Säure auf Most und Wein 213.
Weigle (Th.), Unters. von Bromkalium auf Chlorgehalt 145.
Weinberg (A. M.), Kaolinlager in Rufsland 311.
Weinreb (C.), Kryolithglas 696.
Weinreb (C.) und Bondi (S.), Titration des Phenols mittels Brom 969.
Weinstein (L.), Hydropiperinsäure 185.
Weiss (G.), Jodanalyse 634. 712.
Weldon (W.), Sodaindustrie 157. — Darst. von Chlor aus Chlormagnesium 511.
Welitschkowsky (D. v.), Permeabilität des Bodens für Luft und Wasser 168.
Wells (J. S.), Bestimm. der Phosphorsäure in Düngemitteln 282.
Welsbach (C. A. v.), Die Zerlegung des Didyms in seine Elemente 774.
Welsh (W.), Siehe: Pechmann.
Werner, Siehe: Berthelot.
Werner (E.), Gebromte Phenole 131. — Substit. des Phenolwasserstoffs durch Brom 260.
Werth, Siehe: Osmond.
Weselsky (P.) und Benedikt (R.), Resorcinfarbstoffe 54.
Weyl (Th.), Siehe: Frenzel.
Wiedemann (E.), Colloide 141.
Wiedemann (E.) und Lüdeking (Ch.), Wärmeentw. bei der Quellung und Lösung der Colloide 562.
Wiesner (J.), Gummiferment 825.
Wiley (H. W.), Bestimm. des Milchzuckers in der Milch 283.
Wilfarth (H.), Modifikation der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode 17. 113.
Wilkinson (E.), Quecksilber im Alluvium von Louisiana 538.
Willgerodt (C.), Anwendung von Elementen etc. zur Halogenübertragung 807. — Gemischte Halogenbenzole 833.
Willgerodt (E.), Pikrylsulfonsäure 785.
Williams (G.), Synthese von Trimethylamin und Pyrrol 118. — Okklusion von Wasserstoff durch Zinkstaub und das Meteoreisen von Lenarto 298.
Williams (G. H.), Paramorphose des Pyroxans zu Hornblende 94.
Williams (W. J.), Verarbeitung der Redondaphosphate 696.
v. Willm, Fettbestimm. in den Palmkernmehlen 634.
Wilsing (H.), Siehe: Stohmann.
Wing (J. F.), Siehe: Michael.
Wingard (Fr. A. v.), Vesuvische Humite 687.
Winkelmann (A.), Diffusion homologer Ester in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure 771.
Winkler (Kl.), Übergang der arsenigen Säure aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand 475.
Wislicenus (J.), Reaktionen des Dichloräthers 87.
Wispek und Zuber, Bildung des normalen Propylbenzols 568.
Witt (O. N.), Farbstoffe aus Gerbstoffen 540.
Witz (G.), Schweflige Säure in der Atmosphäre der Städte 514. 673.
Wolckenhaar, Bestimm. des spez. Gew. der Butter und des Talges 971.
Wolfbauer (J. F.), Siehe: v. Höhnel (Fr.).
Wolff, Jodol 956.
Wolff (C. H.), Nachw. von Teerfarbstoffen im Rotwein 27. — Milchfettbestimmungen 237. 972.
Wolff (L.), Abkömmlinge der Lävulinsäure 677. — Konstit. der α-Angelikalactone 821.
Wolffhügel (G.), Berliner Leitungswasser 755.
Wollny (E.), Einfl. der Unkräuter auf das Wachsen der Kulturpflanzen 332.
Wollny (R.), Analytische Operationen und Apparate zum Fällen etc. 204. 406. — Reagenzien für das analytische Laboratorium 689.

Wolpert, Verbesserung der Luft in Wohnungen 144.
Wood (J.) und Borden (J. L.), Einw. von Ammoniumhydrat auf die Haloidsalze des Bleies 37.
Woringer (L.), Camphansäure 186.
Worm-Müller, Ausscheidung des Zuckers im Harn nach Genuſs von Kohlehydraten bei Diabetes mellitus 507.
Wroblewski (S. v.), Verdampfen permanenter Gase im Vakuum 372. — Gebrauch des siedenden Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenoxyds und Luft als Kältemittel 418. — Trennung der flüssigen atmosphär. Luft in zwei Schichten 858. — Verh. der flüssigen atmosphärischen Luft 933.
Würthner (E.), Siehe: Lellmann.
Wulf (P.), Fraktionierte Destillation 817.
Wurtz und Henninger, Einw. des Chloroxykohlensäureäthers auf Kaliumcyanat 565.

Young (E. B.) und Rudolf (J.), Apparat zur Wertbestimmung des Indigo 975.
Young (S.), s. Ramsay.

Zaleski (H.), Neue Reaktion auf Kohlenoxydhämoglobin 346.
Zehenter (J.), Einwirk. von Phenol und Schwefelsäure auf Hippursäure 786.
Ziegeler (G. A.), Darst. der Phosphorsäure aus Phosphor 741. — Verbesserung an der Spritzflasche 867.
Zillner (E.), Verwesungsvorgänge 142. — Leichenwachs 441.
Zimmer (C.), Härten von Harzen 496.
Zincken (C.), Ursprung d. Bitumens. 688.
Zirkes H.), Chlorhydrine des Butenylglycerins 646.
Ziurek, Weinsteinverfälschung 974.
Zollamtliches Verfahren bei der Untersuchung von Wollgarnen 639.
Zsigmondy (R.), Siehe: Benedikt.
Zuber, Siehe: Wispek.
Zulkowsky, Abscheidung von plasmatischem Wasser und Niederschlägen durch Äther 261.
Zulkowsky (C.), Bestimm. der Halogene organischer Körper 953.
Zulkowsky (K.) und Lepez (K.), Bestimm. der Halogene organ. Körper 105.

II. Sachregister.

Absorptiometer (Lunge, G.) 690.
Acetal, Verbrennungswärme (Luginin, W.) 132.
β-Acetamidoalphacrotonsäureester (Collie, J. N.) 99.
Acetbenzopseudocumidid (Fröhlich, E.) 519.
Acetessigäther, Einw. von Natriumdisulfit (Elion, H.) 6. — Einw. von Natrium (James, J. W.) 120. — Kondensation mit zweibasischen Säuren (Fittig, R.) 822.
Acetessigester, Einw. von Ammoniak (Collie, J. N.) 98.
Acetessigsäure, Nachw. im Harn (Jaksch, R. v.) 315.
Aceton, Einw. eines Gemisches von Jodallyl, Jodbutyl und Zink (Schatzky, E.) 183. — Nachw. in Harn (Jaksch, R. v.) 313. — Einw. von Zinkäthyl (Green, A. G.) 328. — Entstehung (Rosenfeld, G.) 873. — Kondensation mit Amiden (Canzoneri und Spica) 901.
Acetondicarbonsäure, Darst. (Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning) 745.
Acetonmonocarbonsäureester, Darst. (Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning) 745.
Acetonitrile, chlorierte, Siedepunktsanomalien (Bauer, H.) 745.
Acetpseudocumid (Auwers, K.) 884.
Acetylen, Einw. von Metallen (Bellamy, F.) 551.
Acetylmethylacetessigäther (James, J. W.) 121.
Acetylnatriumessigäther (Elion, H.) 6.
Acetylparapseudoisatin (Panaotovic, W.) 227.
Acetylphenylmilchsäure, Verh. (Slocum, Fr.) 225.
Acetylphosphorsellinsäure (Schiff, H.) 344.
Ackerboden, Zusammensetzung (Lawes und Gilbert) 507.
Ackererden, Analyse (Knop, W.) 12. — stickstoffhaltige organische Verbindungen in dens. (Loges, G.) 889.
Aconitsäure, isomere (Schacherl, G.) 752.
Adipinsäure, Löslichkeit (Henry, L.) 117.
Adipinsäureamid (Henry, L.) 382.
Äpfelsäure, Zers. durch Sonnenlicht (Vries, H. de) 219. — spaltbare, inaktive (Van 'T Hoff, H. J.) 452. — Spaltung (Bremer, G. J. W.) 922.
Äquiacetone (Chancel, G.) 51.
Äquiketone (Chancel, G.) 51.
Äsculetin (Albrecht, K.) 455.
Äthenylamidoximbenzyläther (Nordmann, E.) 453.
Äthenylazoximbenzenyl (Nordmann, E.) 453.
Äthenylazoximbenzyl 453.
Äthenylglykolsäure (Lobry de Bruyn, C. A.) 950.
Äther, aromatische, einfache, Verseifung durch neutrale Körper (Colson, A.) 6. — aromatische, Einw. von Phosphorpentachlorid (Colson, A.) 21. — Verbrennungswärme (Luginin, W.) 116. — Verunreinigung (Boerrigter, B. J.) 675.
Ätherbildung, kontinuierliche (Norton und Prescot) 221.
Ätherifikation durch Wechselzersetzung (Bertoni und Truffi) 869.
Ätherische Öle, Verh. zu Brom (Wallach, O.) 303. — zur Kenntnis ders. (Kulinsky, J.) 307.
Ätherschwefelsäuren einiger Kohlehydrate (Hönig und Schubert) 962.
Äthoxylpyridin (Weidel und Blau) 876.
Äthylacetessigäther, zur Geschichte ders. (Geuther, A.) 266.
Äthylacetnatriumessigäther (Elion, H.) 6.
Äthyläther, primäre Haloidderivate dess. (Henry, L.) 427. — Dichte, Ausdehnungskoeffizient und Brechungsexponent (Oudemans, A. C.) 867.
Äthylamidopropioncyamidin (Duvillier, E.) 341.
α-Äthylamidopropionsäure (Duvillier, E.) 117.
Äthylbutylketon (Chancel, G.) 51.
Äthylbutyrolakton (Chanlaroff; Fittig) 83.
Äthylcarbylamin (Calmels, G.) 5.
Äthylcetyl (Sobrabji, Khan B. B.) 51.
Äthylchinazol (Fischer und Tafel) 267.
Äthylcyanid, Verb. mit Chlorwasserstoffsäure (Michael und Wing) 647.

Äthylcyanurat, Additionsprodukt der normalen mit Cyanbromid (Mulder, E.) 934.
Äthyldiacetylessigäther (Elion, H.) 6.
Äthyldicarboxäthylcyanurat (Wurtz u. Henninger) 566.
Äthylen, Brechungsexponent (Bleekrode, L.) 418.
Äthylenamidobenzoësäuren (Schiff und Parenti) 90).
Äthylenchlorothiocyanat, Darst. (James, J. W.) 380.
Äthylenchlorsulfocyanid, Darst. (James, J. W.) 870.
Äthylendiamin (Lellmann u. Würthner) 480.
Äthylendibenzamsäure (Schiff u. Parenti) 90.
Äthylendiparatolylsulfon (Otto und Dammköhler) 139.
Äthylendiphenylsulfon (Otto und Dammköhler) 139.
Äthylenjodhydrin, Einw. von Zinkäthyl (Green, A. G.) 327.
Äthylenwasserstoff, Nitroderivate (Villiers, A.) 357.
Äthylidenoxyacetat (Geuther, A.) 86.
Äthylidenoxybenzoat (Geuther, A.) 86.
Äthylidenoxybutyrat (Geuther, A.) 86.
Äthylidenoxychlorid (Geuther, A.) 86.
Äthylidenoxyformiat (Geuther, A.) 86.
Äthylidenoxypropionat (Geuther, A.) 86.
Äthylidenoxysuccinat (Geuther, A.) 86.
Äthylmalonat, Verbrennungswärme (Luginin, W.) 116.
Äthylmethylacetessigäther (James, J. W.) 121.
Äthylmethylisindazol (Fischer u. Tafel) 269.
Äthylnitrat, Einw. der Wärme (Pratesi, L.) 922.
Äthylphenylhydrazinglyoxal (Elbers, A.) 271.
Äthylphenylhydrazinglyoxylsäure (Elbers, A.) 271.
Äthylphenylhydrazinphenylglyoxylsäure (Elbers, A.) 270.
Äthylphenylketat (Morley und Green) 182.
Äthyltaurin, (James, J. W.) 380.
Ätzen auf Kupfer und Stahl 863.
Ätzlösung für Messing (Kayser, R.) 368.
Affinität, chemische (Langley, J. W.) 214.
Agbana-ke (Krieger, C.) 940.
Agrostemma Githago L, Nachw. in Mahlprodukten (Benecke, Fr.) 395.
Aiommeh (Krieger, C.) 940.
Akkumulatoren, thermochemische Unters. (Tscheltzow) 550.
Akroleïn, Kondensationsprodukte (Lobry de Bruyn, C. A.) 961.
Akrylessigsäure, Neutralisationswärme (Berthelot) 851.
Albit von Amelia Co. (Robertson, R.) 93.
Albumin, Trennung von Caseïn in der menschlichen Milch (Biedert, F.) 403; (Hoppe-Seyler, F.) 536.
Albuminoide, Zersetzungsprodukte durch Salzsäure (Horbaczewski, J.) 887.
Alchymisten, Bezeichnungen ders. (Berthelot) 339.
Aldehyde, Verbb. mit Diacetonamin (Antrick, O.) 300. — Einw. von Zinkäthyl (Green, A. G.) 327. — Kondensation mit zweibasischen Säuren (Fittig, R.) 872.
o-Aldehydophenoxyessigsäure (Rössing, A.) 593.
Alizarin, thermochem. Unters. (Berthelot) 852.
Alkalien, Bestimm. in Silikaten (Chatard. Th. M.) 106.
Alkaloide, aus Lupinus luteus (Baumert, G.) 23. — Nachw. in Vergiftungsfällen (Chandelon, Th.) 151. — krystall. aus der Wurzelrinde von Punica Granatum (Bender, C. J.) 188. — der Brechnufs (Shenstone, W. A.) 188. — zur Geschichte ders. (Koninck, O. de) 307. — Bildung bei Krankheiten (Villiers, A.) 406. — Bildung durch Einw. von Ammoniak auf Glykose (Tanret, C.) 625. — Einw. der Selenate und Selenite (Lafon, Ph.) 626. — der Quebrachorinde, pharmakologische Studien (Hofmann, H.) 666. — in alten Mehlen (Balland) 937.
Alkohol, Einw. von Zinkäthyl (Green, A. G.) 327. — siehe auch Alkohole.
Alkoholate, Bildungswärme (de Forcrand) 162. — alkalische, Bildungswärme (de Forcrand) 659.
Alkohole, mehratomige, Darst. mit unterchloriger Säure (Reformatzky, S.) 449. — sechsatomige, Reduktion (Wassermann u. Le Bel) 609. — sekundäre, charakteristische Reaktion (Chancel, G.) 263. — tertiäre, gesättigte, Synthese aus den Ketonen (Saytzeff, A.) 449. — tertiäre, Verh. im Organismus (Thierfelder und Mering) 536. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Alkoholgärung, elektive (Bourquelot, E.) 531; (Maumene, E.) 569.
Alkoholwassergemische, spezifische Wärme (Blümcke, Ad.) 561. — physikalische Eigenschaften (Gerlach, G. Th.) 742. 818.
Alkophyr (Brücke, E.) 905.
Allantoin, Vork. in Pflanzen (Schulze, E., und Bosshard) 556.
Allocaffeïn (Schmidt und Schilling) 494.
Allylacetat, Verbrennungswärme (Luginin, W.) 116.
Allylbenzoylessigsäureäthyläther (Perkin, W. H.) 226.
Allylmethylacetessigäther (James, J. W.) 121.
Allylphtalpseudocumidamid (Fröhlich, E.) 520.
Allyltaurin (James, J. W.) 380.
Aluminium, Darst. (Foote, T.) 416. — Darst. in Amerika (Herzog, M.) 907. — Oxychloride dess. (Hautefeuille und Perrey) 477. — Einw. auf Chloraluminium (Friedel und Roux) 478. — Bestimm. bei Gegenwart von Phosphorsäure (Kretschmar, M.) 952. — Nachw. im Ammoniakniederschlag (Bloxam, Ch. L.) 942.
Aluminiumäthyl, Brechungsexponent (Bleekrode, L.) 418.
Aluminiumchlorid, Zersetzende Wirkung auf Kohlenwasserstoffe (Friedel u. Crafts) 273. — Einw. von Aluminium (Hautefeuille und

Perrey) 478. — praktische Ausführung der Synthesen (Elbs, K.) 806.
Aluminiummethyl, Brechungsexponent (Bleekrode, L.) 418.
Aluminiumsulfat, neutrales (Margueritte-Delacharlonny, B.) 4 — krystallisiert in regelmäfsigen Oktaedern (Gawalovski, A.) 721.
Amalinsäure (Schmidt und Schilling) 494.
Amazonenstein von Amelia Co. (Page, C. C.) 93.
Ameisenäther, Einw. von Zinkäthyl (Green, A. G.) 327. — Nachw. und Bestimm. in der Melasse (Teixeira-Mendes) 390.
p-Amidacetessigester (Collie, J. N.) 99.
Amide, Einw. der Salpetersäure (Franchimont, A. P. N.) 873. — der Fettreihe, Kondensation von Aceton und Mesityloxyd (Canzoneri und Spica) 901.
Amidoacetylphenylsulfon (Hefelmann, R.) 886.
Amidobenzaldiacetonamin (Antrick, O.) 301.
Amidobenzamid, Derivate (Weddige, A.) 226.
Amidobenzylamin (Borgmann, O.) 457.
Amidobenzylchlorid (Borgmann, O.) 457.
Amidocarbonylsulfamyl (Schöne, H.) 285.
Amidohydratropasäure (Trinius, P.) 266.
p-Amidonitrophenylessigsäure (Meyer, R.) 517.
Amidooxindol (Meyer, R.) 518.
Amidophenetol, Einwirkung von Chlorcyan (Berlinerblau, J.) 141.
Amidophenylessigsäure (Bergmann, O.) 456.
Amidopseudocumylenäthenylamidin (Auwers, K.) 884.
Amidosäuren, welche bei der Zersetzung der Eiweifsstoffe durch Salzsäure und Barytwasser entstehen (Schulze, Barbieri u. Bofshard) 58. — aus Eiweifskörpern (Schulze, E.) 363. — Einw. der Salpetersäure (Franchimont, A. P. N.) 873.
Amidouracil (Behrend, R.) 681.
Amidozimmtsäure (Friedländer und Lazarus) 778.
Amine, sekundäre, Einw. von Phtalsäureanhydrid (Piutti, A.) 226. — Einw. von Kohlensäure und Chlorkalium bei Gegenwart von Carbonaten (Müller, A.) 553. — Unterscheidung primärer und sekundärer (v. Romburgh, P.) 839. — Einw. der Salpetersäure (Franchimont, A. P. N.) 873.
Aminsalze Bildungswärme (Müller, A.) 323.
Ammonchelidonsäure (Haitinger, L.) 344.
Ammoniak, Absorption (Mareck, Fr.) 259. — Brechungsexponent (Bleekrode, L.) 417.
Ammoniakferment (Ladureau, A.) 24.
Ammoniakgas, Darst. (Isambert) 323.
Ammoniakniederschlag, Nachw. der darin enthaltenen Metalle (Bloxam, Ch. L.). 942.
Ammoniumdisulfit, Bildungswärme (de Forcrand) 162.
Ammoniumfluochromat, Einw. der Wärme (Gore, G.) 673.
Ammoniumfluosilicat, thermochemische Unters. (Truchot, Ch.) 260.
Ammoniumglyoxaldisulfit (de Forcrand) 266. — Bildungswärme (de Forcrand) 275.
Ammoniumhydrat, Einw. auf die Haloidsalze des Bleies (Wood u. Borden) 37.
Ammoniumnitrat, Einw. auf Metalle (Arth, G.) 577. — Einw. von Kadmium (Morin, H.) 598.
Ammoniumsalze, Verb. des Ammoniaks damit (Pellizzari, G.) 870.
Ammoniumsulfit, Bildungswärme (de Forcrand) 162.
Ammoniumsulfocarbaminate, Verwendung an Stelle von Schwefelwasserstoff (Hager, H.) 928.
Ammonmagnesiumphosphat, krystallis. (Gawalovski, A.) 721.
Amygdalin, Vorkommen und Verbreitung (Lehmann, E.) 570.
Amylalkohol, Nachw. in Kartoffelschlempe (Kassner, L.) 462.
Amylen, Einwirk. von Benzoylhyperoxyd (Lippmann, E.) 89.
Anästhesieren mittels Chloroform und Luft (Bert, P.) 599.
Andesin von Trifail (Maly, R.) 406.
Anemonencampher (Beckurts, H.) 776.
Anemonin (Beckurts, H.) 777.
Anemonsäure (Beckurts, H.) 777.
Anethol, thermochem. Unters. (Berthelot) 854.
α-Angelikalaktone, Konstitution (Wolff, L.) 821.
Anhydrit, Darst. (Gorgeu, A.) 539.
Anhydroacetylorthoamidobenzamid (Weddige, A.) 226.
Anhydrooxykobaltiaksalze (Vortmann, G.) 644.
Anhydrosulfaminnaphtylsäure (Stokes, Remsen) 186.
Anilide der o-Phosphorsäure (Michaelis und v. Soden) 727.
Anilidobrenzweinsäure, Synthese (Schiller-Wechsler, M.) 809.
Anilin, Einw. von Zinkäthyl (Green, A. G.) 327. — Einw. von Formaldehyd (Pratesi, L.) 892.
Anilinfarben, direkte Bildung auf den Geweben (Margary, L.) 926.
Anilinschwarz (Liechti u. Suida) 29.
Anisaldehyd, thermochem. Unters. (Berthelot) 854.
Anisalkohol thermochem. Unters. (Berthelot) 854.
Anisdiacetonamin, Oxalat dess. (Antrick, O.) 301.
Anissäure, thermochem. Unters. (Berthelot) 853. — Darst. (v. Meyer, E.) 937.
Anorthit, Zufällige Synthese (Meunier, St.) 589.
Anthracen aus Wassergasteer (Elliot, A. H.) 155. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Anthracenderivate, Synthese (Friedel und Crafts) 779.
Anthrachinon, Derivate (Perkin, A. G. und W. H. jun.) 729. 964.

Anthragallol, Einw. von Ammoniak (von Georgevics, G.) 964.
Anthranilsäure, Darst. (Kolbe, H.) 141.
Antimonbromür, Bildungswärme (Guntz) 661.
Antimonjodür, Bildungswärme (Guntz) 661.
Antipyretika, Neuere (Lehmann, H.) 11.
Antiseptika, Wirkungswert (Ratimoff) 310. — Wirkung und Beziehung zur chem. Konstitution (Duggan, J. R.) 600.
Anziehung zwischen gelösten und in Flüssigkeiten untergetauchten festen Körpern (Thoulet, J.) 49.
Apatit von Amelia Co (Rowan, H.) 98.
Apophyllit (Smith, E. F.) 539.
Apparat zum Fällen und Filtrieren von Niederschlägen (Wollny, R.) 204. — zur Extraktion eines Gemenges mittels eines Lösungsmittels (Wollny, R.) 204. — zum Trocknen und Filtrieren leicht oxydierbarer Niederschläge (Bachmeyer, W.) 280. — zur Ermittelung der Äquivalente gewisser Elemente (Morse und Keiser) 280. — zur volumetrischen Elektrolyse (Rosenfeld, M.) 353. — zur Gasentwickelung (Gawalovski, A.) 369. — zur Entw. von Wasserstoff, Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff (Tissandier, G.) 374. — zur elektrolytischen Bestimm. des Kupfers (Foote, H. C.) 390. — zur fraktionierten Destillation (Wollny, R.) 406. — zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff (Wollny, R.) 412. — zur Erzeugung von flüssiger Kohlensäure (Beins, H. und J.) 415. — zum Mischen der Gase in den Bleikammern (Thyss, J.) 416. — zum Arbeiten unter Luftabschluſs (v. Klobukow, N.) 738. — zur Reinigung von Quecksilber (Morse, H. N.) 739. — zur Entwickelung von Kohlensäure (Schulze, R.) 849. — siehe auch: Apparate.
Apparate, chemische, für chemische Laboratorien (Walter, J.) 291. — zum Ablesen des Gasvolums über Wasser (Morse, H. N.) 659.
Arabinose, neue Säure daraus (Bauer, R. W.) 225. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Arabinsäure, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Arbutin, der Bitterstoff der Preiſselbeeren (Claassen, E.) 789.
Aromatische Reihe, thermochemische Studien (Berthelot) 852.
Aromatische Säuren, Neutralisation (Berthelot) 850.
Aromatische Verbindungen, Hauptsitz ders. im Säugetierkörper (Andeer, J.) 127. — Bestimm. des Stickstoffs (Stebbins, J. H.) 585.
Arsen, Ausmittelung bei gerichtl.-chem. Unters. (Beckurts, H.) 29. — Nachweis (Beckurts, H.) 106. — Nachw. nach der schwedischen Methode (Atterberg, A.) 600. — im Boden der Begräbnisstätten (Schlagdenhauffen und Garnier) 833.
Arsenige Säure, Verb. mit Kaliumjodid und Kaliumbromid (Schiff und Sestini) 421. — Übergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand (Winkler, Cl.) 475.
Arsensäure, Darst. (Joly, A.) 474.
Arsentrifluorid (Moissan, H.) 4.
Asbest, künstl., zum Dichten (Levoir, L. C.) 464.
Asbestfilter (Convert) 850.
Aschehunger (Forster, J.) 168.
Aseptol (Weigelin, F.) 335. — (Serrant, E.) 569. 579.
Asparagin, Bestimm. (Schulze, E.) 463. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513. — Einw. von Methyljodid (Michael und Wing) 516. — Vork. in Pflanzen (Schulze, E. und Boſshard) 556.
Asparaginsäure aus Eiweiſs (Schulze, Barbieri und Boſshard) 59.
Asphalt, Ursprung (Zincken, C.) 688.
Aspirator (Gawalovski, A.) 465.
Assimilation des Eisens (Bunge, G.) 91.
Atmosphärische Luft, flüssige, Trennung in zwei Schichten (v. Wroblewski, S.) 858. — flüssige (v. Wroblewski, S.) 933.
Atmung der Pflanzen (Dehérain und Maquenne, Schlösing) 533. — (Bonnier u. Mangin) 581. — (Kreusler, U.) 827.
Atomvolum (Lossen, W.) 817.
Atropa Belladonna, neue Bestandteile (Kunz, H.) 940.
Atropinvergiftung (Feddersen, J. M.) 444.
Atroxindol (Trinius, P.) 267.
Aufschlieſssalz, einfaches (Holthof, K.) 105.
Ausreuter, Zulässigkeit des Verkaufs (v. Tormay, B.) 70.
Autoakkumulator (Jabloscköff) 623.
Azobenzol, Einw. von Zinkäthyl (Green, A. G.) 328.
Azobenzolsulfinsäuren (Bauer R.) 681.
Azobenzolthiosulfonsäuren (Bauer, R.) 681.
Azofarbstoffe, gelbe, Darst. (Farbenfabriken von Bayer u. Co.) 925.
Azonaphtalin (Nietzki und Gall) 886.
Azonitrolsäuren (Janowsky, J. V.) 326. — Reduktionsprodukte (Janowsky, J. V.) 749.
Azotometer (Gawalovsky, A.) 162.
Azoverbindungen, sekundäre nnd tertiäre (Meldola, R.) 963.
β-Azoverbindungen, Konstitution (Meldola, R.) 56.

Bacillus anthracis, Lebensfähigkeit (Duclaux, E.) 200.
Bakterien, Spaltungsprodukte (Brieger, L.) 60.
Balsamum Copaivae, Prüfung (Praël, E.) 954.
Bariumnitrosulfat, Entwicklung (Divers und Haga) 420.
Bariumsulfat, Einwirkung auf Natriumcarbonat (Spring, W.) 897.

Basen, qualitative Ermittelung ohne Schwefelwasserstoff (Eyster G. S.) 713.
Basische Ziegel (Wasum, A.) 172.
Baumwollcellulose, optische Inaktivität (Béchamp, A.) 53.
Baumwollenbaum, Zusammens. der Samen (Sacc) 125.
Bechergläser aus Hartglas (Friswell, R. J.) 659.
Beef peptonoids (Stutzer, A.) 414.
Bein, Bleichen und Färben (Kayser, R.) 911.
Beize, braune, für Elfenbein 607. — schwarze, für Holz 542.
Benzalbenzoylessigsäureäthyläther (Perkin, W. H.) 227.
Benzaldehyd, Verb. mit salzsaurem Anilin und Zinnchlorid (Elbers, A.) 271.
Benzaldehyde, substituierte, Darst. (Müller, H.) 925.
Benzil, Ammoniakderivate dess. (Henius, M.) 618. — Einw. von Aldehyden und Ammoniak (Japp und Hooker) 138.
Benzin, gelatiniertes, zum Fleckenreinigen (Vomacka, A.) 272. — Kondensationsprodukte mit Äthylalkohol (Owens uud Japp) 100. 614.
Benzoesäure, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Benzoinanilid (Voigt, K.) 787.
Benzole, halogensubstituierte (Willgerodt, C.) 834.—Verhalten zum Aluminiumchlorid (Friedel u. Crafts) 274.
Benzolhexabromid (Meunier, J.) 748.
β-Benzolhexachlorid (Meunier J.) 454.
Benzolkern, Identität der beiden Orthostellen (Lobry de Bruyn, C. A.) 357.
Benzolpseudocumylurethan (Fröhlich) 519.
Benzolsulfonchlorid, Einw. von Zinkäthyl (Green, A. G.) 327.
Benzolsulfonsäure, thermochem. Unters. (Berthelot) 855.
Benzonitril, Zersetzung mittels rauchender Schwefelsäure (Pinner, A.) 141.
Benzopseudocumidin (Fröhlich, E.) 519.
Benzoylbenzopseudocumidid (Fröhlich, E.) 519.
Benzoylbernsteinsäureäthyläther (Perkin, W. H. jun.) 302.
Benzoylekgonin, Überführung in Cocaïn (Skraup, Zd. H.) 841.
Benzoylessigsäure und Derivate (Perkin, W. H.) 226. 302.
Benzoylisonitrosoessigsäureäthyläther (Perkin, W. H.) 227.
Benzoylperoxyd, Darst. (Lippmann, E.) 39.
Benzylbromid, Einw. des Kupferzinkpaares (Gladstone und Tribe) 454.
β-Benzylen (Gladstone und Tribe) 454.
Benzylindol (Antrick, O.) 303.
Benzylindolcarbonsäure (Antrick, O.) 303.
Benzylmalonsäureäthyläther (Stuart, C. M.) 185.
Benzylmesitylen, Einw. von Wärme (Louise, E.) 881.
Benzylmethylanilin (Stebbins, (J. H.) 360.— neuer grüner Farbstoff daraus 361.
Benzylphenylhydrazinbrenztraubensäure (Antrick, O.) 303.
Benzylphenylnitrosamin (Antrick, O.) 303.
Benzylpseudisatin (Antrick, O.) 303.
Benzylverbindung, neue (Borgmann, O.) 456.
Bergamottöl, Verh. zu Brom (Wallach, O.) 304.
Bernsteinsäure, Löslichkeit (Henry, L.) 117. — normale, Einw. von Salpetersäure (Franchimont, A. P. N.) 381. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Bernsteinsäurenitril (Henry, L.) 329.
Beschwerung der Seide (Wardle, Th.) 815.
Bessican-cu (Krieger, C.) 940.
Bienenwachs, saure Bestandteile (Schwalbe, Fr.) 354.
Bier, Bestimm. der Salizylsäure (Hilger, Mayrhofer und Röse) 155.—Bestimm. der schwefligen Säure (Herz, J.) 528.—Budapester (Fischer, S.; v. Fodor) 170. — Gehalt der schwefligen Säure (Medicus, L.) 253. — Mittel gegen Sauerwerden (Emmerich und Sendtner) 444. — Nachw. von Süfsholz (Kayser, R.) 636. — Unters. (Jegel, R.) 152.
Bierbrauerei, Verw. von Süfsholz (Kayser,
Bierhefe, Degenerieren (Bungener) 90. — Glykogen darin (Errera, L.) 685.
Bierwürze, Volumverlust beim Abkühlen 72.
Bittermandelöl, Prüfung (Hager, H.) 974.
Bitumen, Ursprung (Zincken, C.) 688.
Biuretreaktion (Brücke, E.) 905.
Blei, elektrolytische Bestimmung als Bleisuperoxyd (Tenney, F.) 27. — elektrolytische Darst. (Keith) 80.—Haloidsalze dess., Einw. von Ammoniumhydrat (Wood u. Borden) 37. — Probe, dokimastische, auf nassem Wege (Rössler, C.) 67. — Produktion Deutschlands 896.
Bleierze, Vanadinsäure enthaltende, aus der Provinz Cordoba in Argentina (Websky, M.) 311.
Bleikammern, Verteilung und Kondensation der Gase (Mactear) 189.
Bleikammerprozefs, Demonstration im kleinsten Masstab (Mareck, Fr.) 257.
Bleinitrat, drittel (Smolka, A.) 418.
Bleinitrosulfat, (Divers und Haga) 429.
Bleiproduktion Deutschlands i. J. 1884. 589. 896.
Bleisulfat, Einw. von Eisenoxyd (Scheurer-Kestner, A.) 5.
Bleitrinitrat (Smolka, A.) 418.
Blitzröhren von Mount Thielson (Diller, J. S.) 94.
Blütenstaub der Haselstaude (v. Planta, A.) 25.
Blut, arterielles, Gehalt an Kohlensäure beim Fieber (Minkowski, O.) 444. — Gehalt an Zucker und reduzierender Substanz (Otto J. G.) 246. — Nachw. (Bufalini) 954.
Blutfarbstoff, Unters. (Nencki und Sieber) 90. 440.

Blutfibrin, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Blutserumquecksilber (Bockhart) 762.
Boden, Einfl. der physikalischen und chemischen Eigensch. dess. auf die Verdunstung (Eser, C.) 331. — Oxydationen und Reduktionen durch Mikroorganismen (Müntz, A.) 684. — Permeabilität für Luft und Wasser (Welitschkowsky, D. v.) 168. — Verhalten zum Wasser (Hellriegel, H.) 331.
Bohnensorten (Flechsig, E.) 904.
Bohrlöcher, tiefe (Mohs, H. F.) 910.
Boraxlager in Kalifornien und Nevada 863.
Borsäure, Einw. auf Farbstoffe (Joly, A.) 164. — Ursprung (Dieulafait) 539. — Vulkanischer Ursprung (Dieulafait) 406.
Branntwein aus Kartoffeln und Korn, Unterscheidung (Hager, H.) 695.
Braugerste, aus versch. Ländern (Aubry, L.) 43.
Braunstein, mafsanalytische Bestimmung (Charpentier, P.) 715.
Brechnufs, Alkaloide (Shenstone, W. A.) 363.
Brechungsäquivalente (Gladstone, J. H.) 193.
Brechungsexponent kondensierter Gase (Bleekrode, L.) 417.
Brenner für monochromatisches Licht (Noak) 498. — modifizierter, Bunsen'scher (Shenstone, W. H.) 418.
Brennmaterialien, kalorimetrische Wertbestimmung (Schwackhöfer, F.) 155.
Brenzkatechin, Darst. (Meunier, J.) 581. — Neutralisationswärme (Berthelot und Werner) 262. — therm. Unters. (Berthelot u. Werner) 293. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 514.
Brenzschleimsäure (Canzoneri und Oliveri) 922.
Brenzweinsäureamid (Henry, L.) 382.
Brillantlacke, Darst. (Kayser, R.) 79.
Brochantit, künstl. (Atanasesco) 686.
Brom, Anw. zur Fällung des Mangans (Holthof, C.) 67. — Brechungsexponent (Bleekrode, L.) 418. — Dissociation der Hydrate (Roozeboom, H. W. B.) 420. — Nachw. (Hart, E.) 281. — Nachw. durch Naphtol (Hager, H.) 692. — quantitative Trennung von Chlor (Berglund, E.) 386. — Bestimm. neben Chlor (Berglund, E.) 386. — Trennung von Jod (Schweissinger, O.) 105.
Bromäthyläther (Henry, L.) 428.
Bromamidophenole (Hölz, O.) 786.
Bromanilinnitrat, Einw. nitroser Dämpfe (Oliveri, V.) 936.
Bromcumarin (Fittig; Ebert) 84.
Bromcyanmethäthin (Riess und E. v. Meyer) 223.
β-Bromdichlorakrylsäure (Ehrenberg, A.) 825.
Bromfulminursäure (Ehrenberg, A.) 825.
Bromisindazolessigsäure (Fischer u. Tafel) 269.
Bromkalium, Unters. auf Chlorgehalt (Weigle, Th.) 145.
Brommelilotsäure (Fittig; Hochstetter, H.) 84.
Brommelilotsäureanhydrid (Fittig; Hochstetter, H.) 84.
p-Bromnitrophenol (Oliveri, V.) 936.
p-Bromorthoamidophenol (Schütt, Fr.) 785.
p-Bromphenol (Oliveri, V.) 936.
Brompiperopropionsäure (Weinstein, L.) 185.
Bromstrychnin, Krystallographie (Miers, H. A.) 188. 362. — Physiol. Wirk. (Brunton, T. L.) 248.
Bromsubstitutionen, thermochem. Unters. (Berthelot und Werner) 131.
Bromterebinsäure (Frost, B.) 85.
Bromtoluol, Einw. des Kupferzinkpaares (Gladstone und Tribe) 454.
Bromwasserstoff, Brechungsexponent (Bleekrode, L.) 417.
Bromwasserstoffsäure, Löslichkeit bei versch. Temperaturen und Drucken (Roozeboom, H. W. B.) 420. — Dissociation des Hydrats (Roozeboom, H. W. B. 420.
Bronze auf Zinn, schöne und dauerhafte 319.
Bronzelegierungen, moderne (Nursey, P. F.) 955.
Bronzen (Hupertz, A.) 622.
Brot im Kleinhandel (Steiner, S., Fodor, J. v.) 170. Verbrennungswärme (Stohmann F.) 513.
Brotgäruug (Girard, A.) 796.
Brucin, physiol. Wirk. (Brunton, T. L.) 248. Zur Kenntnis (de Koninck, O.) 57.
Brucit, Darst. (de Schulten, A.) 687.
Brunnenwasser, Unters. auf unterschwefligsaure Salze (Neuhöffer, G.) 459.
Bürette für reduzierbare und Gummi angreifende Titerflüssigkeiten (Gawalowski, A.) 458. — mit Ventilverschlufs von Joh. Greiner (Kroupa, G.) 12. — verbesserte, für alkalimetrische Bestimm. (Ducretet) 229.
Bürettenhalter (Hugershoff, F.) 561.
Bunsenbrenner, modifizierter (Shenstone, W. H.) 418. 659.
Butenylglycerin, Chlorhydrine (Zirkes, H.) 646.
Butter, Bestimm. des spezifischen Gewichts bei 100° (Wolckenhaar) 971. — Bestimm. in der Milch (Liebermann, L.) 605. — Einfl. des Lichts (Upmeyer, A.) 398. — Nachw. von Verfälschungen (Wagner, Ad.) 412. — Unters. (Wolckenhaar) 971. — Unters. (Liebermann, L.) 69. — Unters. (Mayer, A.) 395. — Unters. (Wolff, C. H. Geissler, E.) 237. 971. — Unters. auf fremde Fette (Emmerich und Sendtner) 444. — Untersuch. von Kunstbutter (Horsley, J.) 634. — Zusammens. (Schmitt, Ch. E.) 144. — Unters. (List) 150.
Butteraräometer (Königs, E.) 830.
Butterin (Horsley, J.) 634.
Butteröl, Unters. (Emmerich und Sendtner) 444.
Buttersäure, Nachw. und Bestimm. in der Melasse (Teixeira-Mendes) 390.

Butyrolakton (Chanlaroff, Fittig) 83.
Butyron (Chancel, G.) 51.

Cäsiumchlorid, Wirk. auf den quergestreiften Muskel des Frosches (Harnack und Dietrich) 459.
Caffeïn, Einfl. auf Herz und Gefäfsapparat (Wagner, R.) 907.
Caffeïnmethylhydroxyd (Schmidt und Schilling) 494.
Caffeïnsalze, Wirk. bei Herzkrankheiten (Glupe, O.) 444.
Calcium, Nachw. im Ammoniakniederschlag (Bloxam, Ch. L.) 942. — Schwefelverbb. dess. (Veley, V. H.) 475. 741.
Calciumacetat, Wertbestimmung (Blair, A. A.) 972.
Calciumcarbonat, Einw. der Borsäure in der Kälte (Reed, L.) 198.
Calciumhydrosulfid (Veley, V. H.) 475.
Calciumsulfat, Einw. von Eisenoxyd (Scheurer-Kestner, A.) 4.
Calciumsulfocarbonat (Veley, V. H.) 475.
Camphansäure (Woringer, L.) 186. — Erdmann, H.) 450.
Campher, Reduktion zu Borneol (Jackson, C. L.) 520.
Camphercymol, Einw. von Chlor (Errera, G.) 935.
Campherderivate, substituierte, krystallographische Eigenschaften (Cazeneuve und Morel) 775.
Camphinsäure, Darstell. (Cazeneuve, P.) 789.
Camphoronsäure (Kachler u. Spitzer) 488. — Konstit. (Bredt, J.) 100.
Caprinsäure, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Caramel, Nachw. (Amthor, C.) 68.
Carbolsäure, desinfizierende Wirkung (Gärtner u. Plagge) 665. — käufliche (Casthelaz, Ch.) 93.
Carbonate in den lebenden Pflanzen (Berthelot und André) 649. — Mafsanalytische Bestimmung (Engel und Ville) 758.
Carbostyril, Nitrierung (Friedländer und Lazarus) 778.
Carboxäthylcyanat (Wurtz und Henniger) 566.
Carboxätylurethan (Wurtz und Henninger) 567.
Carotin, (Arnaud) 277.
Caseïn, Abscheidung von Albumin (Hoppe-Seyler, F.) 536. — Bestimm. durch Fällung mit Schwefelsäure (Frenzel und Weyl) 390. — der Kuhmilch (Eugling, W.) 403. — Gehalt an Schwefel (Hammarsten, O.) 385. — Trennung von Albumin in der menschlichen Milch (Biedert, F.) 403. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Caseïnfarben (Schaller, E. J.) 701.
Caseïnkitt für Gummi arabicum (Kayser, R.) 367.
Cassiterit von King (Bruce, J. D.) 93.
Celluloid, Darst. 846.
Cellulose, Fabrikation (Dessauer, Ph.) 109. — optische Inaktivität (Béchamp, A.) 428. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513. — Verwertung im tierischen Organismus (v. Knierim, W.). 168. 598.
Cemente, Erhärtung und chemischer Wert (Levis, L. C.) 413. — für stereochromatische Bemalung (Koch und Adamy) 255. — Ölfarbenanstrich darauf 975.
Cer, Atomgewicht (Robinson, H.) 81. — Sulfide dess. (Didier, P.) 578.
Ceritmetalle, Beiträge zur Chemie ders. (Brauner, B.) 934.
Cerium, Atomgewicht (Brauner, B.) 934.
Cetan (Sobrabji, Khan B. B.) 51.
Cetylalkohol, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Chelidonsäure, Unters. (Haitinger u. Lieben) 488.
Chemische Wirkung des Lichts (Vogel, A.) 756.
China cuprea, Alkaloide (Paul u. Cownley) 488.
Chinaalkaloide, quant. Bestimm. (Shimoyama, Y.) 393.
p-Chinanisol (Skraup, Zd. H.) 965.
Chinarinden, Fett und Wachs daraus (Hesse, O.) 632.
Chinetum (Vrij, J. E. de) 755.
Chinin, Bestimm. als Herapathit (Shimoyama, Y.) 237. — Einw. von Kalk (Haslam, A. R.) 970. — Kerner's modifiz. Probe (Maclagan, H.) 27. — schwefelsaures, Zusammensetzung u. Gehaltsbestimmung (Koppeschaar, W.) 969. — Verh. zu Oxalsäure bei Gegenwart von Cinchonidin (de Vrij, J. E.) 604.
Chininsulfat, Krystallwasser darin (Parsons, H. B.) 11. — Zusammens. und Prüfung (Koppeschaar) 490.
Chininum tannicum (Schwarz, C.) 830.
Chinolin, Derivate (Arzruni u. Traube) 413. — Homologes dess. (Beyer, C.) 187. — Isomeres (Hoogewerff und Van Dorp) 490.
Chinolinderivate, Darst. (Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning) 797.
Chinon, Einw. von Zinkäthyl (Green, A. G.) 328. — Neutralisationswärme (Berthelot u. Werner) 262. — thermochem. Unters. (Berthelot) 852. — siehe auch: Chinone.
Chinone, geschlorte (Niemeyer, M.) 580.
Chlor, Bestimm. neben Brom (Berglund) 386. — Brechungsexponent (Bleekrode, L.) 417. Darst. aus Chlormagnesium (Weldon, W.) 511. — Dissociation der Hydrate (Roozeboom, H. W. B.) 420. — Gewinnung aus den Chlorcalciumrückständen der Ammoniaksodafabrikation (Taquet, Ch.) 511. — mafsanalyt. Bestimm. (Bohlig, E.) 692. — Nachw. (Hart, E.) 281. — Nachw. durch Naphtol (Hager, H.) 692. — quantitative Trennung von Brom (Berglund, E.) 386. — Bestimm. neben Brom (Berglund, E.) 386. — Unters. (Morawsky und Demsky) 974. — volumetr. Bestimmung nach Mohr (Biscaro, G.) 830.

Chloracetylderivate, Veränderung in den physikalischen Eigenschaften (Henry, L.) 675.
β-Chloräthansulfonsäure, Darst. (James, J. W.) 380.
Chloräthyläther (Henry, L.) 428.
Chloräthylchlorameisenäther (Nemirowsky, J.) 299.
Chloräthylphenylamin, salzsaures (Nemirowsky, J.) 300.
Chloräthylphenylcarbaminsäureester (Nemirowsky, J.) 300.
Chloral, Einw. von Zinkäthyl (Green, A. G.) 327. — Nachw. bei Vergiftungen (Ogston) 29.
Chloralallylat, Einwirkung einiger Säurechloride (Oliveri, V.) 901.
Chloralhydrat, Dissociation (Troost, L.) 428. — Einw. der Metalle (Cotton, S.) 101. — Einw. von Oxydationsmitteln (Cotton, S.) 552. (Tauret, Ch.) 745. — Nachw. (Hirschfeld, M.) 236. (Vitali und Tornani) 389.
Chlorbenzoëäther, Einw. von Zinkäthyl (Green, A. G.) 327.
Chlorbrombenzole (Willgerodt, C.) 834.
Chlorbromcampher (Cazeneuve, P.) 789.
o-Chlorcarbonylphenylorthophosphorsäuredichlorid (Anschütz, R.) 610.
Chlorcarbonylsulfamyl (Schöne, H.) 265. 899.
Chlorfulminursäure (Ehrenberg, A.) 825.
Chlorhydrat, Dissociation (Le Chatelier) 50.
Chloride, Bestimm. im Harn (Arnold, C.) 239. — Einw. von Brom (Berthelot) 294. — Nachw. bei Gegenwart von Bromiden und Jodiden (de Koninck, L. L.) 691.
Chlorkalk, Vork. von Arsen (Garnier, L.) 972.
Chlorknallgas, Einw. des Lichtes (Amato, D.) 869.
Chlorkohlensäureäther, Einw. auf Kaliumcyanat (Wurtz und Henninger) 565. — Wirkungsweise auf stickstoffhaltige organische Verbb. (Meyer, E. v.) 139.
Chlorkohlensäureester, Zersetzung durch Chlorzink (Ulsch, K.) 88.
Chlormonobromcampher (Cazeneuve, P.) 861.
Chlornatrium, Löslichkeit (Raupenstrauch, G. A.) 850.
Chloroform, als Anästheticum (Bert, P.) 599. — Hydrat (Chancel und Parmentier 138. — Konservierung (Regnauld, J.) 138. — Löslichkeit (Chancel und Parmentier) 324.
Chlorophyll, chemische und physiologische Wirk. des Lichts (Timiriazeff, C.) 330. — chem. Wirk. des Lichts (Reinke, J.) 505. — Extraktion (Guignet, Er.) 245.
β-Chlorpropionsäure, Darst. (James, J. W.) 870.
Chlorpyridin (Haitinger und Lieben) 488.
Chlorsäure Salze, Wirk. auf metallne Eindampfgefäße (Lunge, G.) 153.
Chlorsilber, Einw. des Lichtes (Amato, D.) 869. — (Newbury, Sp. B.) 655.
Chlorterebinsäure (Frost, B.) 85.
Chlorwasser, Zersetzung im Sonnenlicht (Popper, A.) 164.
Chlorwasserstoff, Brechungsexponent (Bleekrode, L.) 417. — Substitution durch Brom (Werner, E.) 292.
Chlorwasserstoffsäure, Gleichgewicht mit Fluorwasserstoffsäure (Berthelot u. Gunts) 164.
Cholera, asiatische, Modifikationen in der Zusammens. des Harns und Blutes (Pouchet, A. G.) 443.
Cholerabacillus, Geruch und toxische Wirk. (Nicati und Rietsch) 92.
Choleraimmunität (v. Pettenkofer, M.) 666.
Cholin, Gegenwart im Hopfen (Griess und Harrow) 328. 553. — Vork. und Wirkung (Böhm, R.) 251.
Chondrodit von Nyakopparberg (v. Wiegand, Fr. C.) 687.
Chrom, Nachw. im Ammoniakniederschlag Bloxam, Ch. L.) 942.
Chromchlorür, Chlorhydrat dess. (Recoura) 502. — Umwandlungswärme in Chromchlorid (Recoura) 772.
Chromcyanwasserstoffsäure (Moissan, H.) 326.
Chromeisenlegierungen (Schneider, L.) 503.
Chromgrün, Darst. 762.
Chromidcyankalium (Christensen, O. T.) 297.
Chromocyankalium (Christensen, O. T.) 297.
Chromsäure, neue Doppelsalze ders. (Hensgen, C.) 423.
Chromsäurehydrat, Darst. (Moissan, H.) 806.
Chromsesquichlorid, Hydrate (Godefroy, L.) 165.
Chrysanilin (Fischer und Körner) 54.
Chrysokoll von Gila (Robertson R.) 93.
Chrysophenol (Fischer und Körner) 55.
Chrysotil von Chipton (Smith, E. G.) 203. — Analyse (Terreil, A.) 279.
Cichorienwurzeln, geröstete, Unters. (Beckurts und Kauder) 954.
Cinchol (Hesse, O.) 632.
Cincholepidin, Synthese (Beyer, C.) 877.
Cinchomeronsäure, partielle Synthese (O. de Koninck) 228.
Cinchonidin, Bestim. in den Chininsulfaten des Handels (de Vrij, J. E.) 968.
Cinchoninsäure, Hydroprodukte (Weidel und Hazura) 101.
Cinen, Verh. zu Brom, (Wallach, O.) 303.
Cinnamdiacetonamin (Antrick, O.) 301.
Circularpolarisation, magnetische, (Perkin. W. H.) 801.
Citraconsäure, Einwirk. von Salpetersäure (Franchimout, A. P. N.) 381.
Citradiaminsäure (Behrmann, A.) 359.
Citramid, Darst. (Behrmann, A.) 359.
Citramonaminsäure (Behrmann, A.) 360.
Citrazinsäure (Behrmann, A.) 360.
Citren (Wallach, O.) 304.
Citronenöl (Bouchardat und Lafont) 780. — Verfälschung durch Terpentinöl (Heppe, G.) 636. — Verh. zu Brom (Wallach, O.) 304.
Citronensäure, Nachw. (Mann, C.) 389. — Umw. in Pyridinverbb. (Behrmann und Hofmann) 181. — Verbrennungwärme (Stohmann, F.) 513. — Zersetz. durch Sonnenlicht (Vries, H. de) 219.

Coca, Produktion und Handel (Squibb, E. R.) 766, 781.
Cocaïdin, Gewinnung (Bender, C. J.) 490. —
Cocaïn 669. — aus Benzoylekgonin (Skraup, Zd. H.) 841. — Chem. Konst. (Calmels u. Gossin) 488. — Seine Salze (Merck, E.) 46. — Darst. (Squibb) 926.
Cölestin, Darst. (Gorgeu, A.) 539.
Colemanit (Jackson, A. W.) 278.
Collidin (Weidel und Pick) 119.
β-Collidinhexahydrür, physiologische Wirk. (Bochefontaine und O. de Koninck) 333.
Colloide (Wiedemann, E.) 141. — Koagulation (Grimaux, E.) 730. — Wärmeentwicklung bei der Quellung und Lösung (Wiedemann und Lüdeking) 562.
Condurangoglykosid (Vulpius, G.) 493.
Conglutin, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Coniingruppe, zur Kenntnis ders. (Hofmann, A. W.) 362.
Convallaria majalis (Friedländer, F. A. 829.
Copaivabalsam, Prüfung (Praël, E.) 954.
Cornutin (Kobert, R.) 67.
Cremometer, (Gerber, N.) 143.
Crotonaldehyd, Verbrennungswärme (Luginin, W.) 133.
Crotonöl (Senier, H.) 60.
Cumalanilidsäure (v. Pechmann und Welsh) 185.
Cumarin, Verh. gegen Bromwasserstoff und Brom (Fittig; Ebert) 84.
Cumaron (Rössing, A.) 594.
Cumaroxyessigsäure (Rössing, A.) 594.
Cuminsäure (Errera, G.) 935.
Cuprammoniumoxyfluorid (Balbiano, L.) 931.
Cupreol (Hesse, O.) 632.
Cutose (Fremy und Urbain) 123.
Cyan, Bestim. in Gasgemengen (Jacquemin, G.) 460. — Brechungsexponent (Bleekrode, L.) 417. — Darst. auf nassem Wege (Jacquemin, G.) 437.
Cyananilin (Senf, A.) 787.
Cyanbromid, Schmelz- und Siedepunkt (Mulder, E.) 934.
Cyanhydrine von Nitrosoverbindungen (Lippmann und Fleissner) 839.
Cyansäure, normale, Eigenschaften (Mulder, E.) 222. 453.
Cyanwasserstoffsäure, Bildung im Pflanzenreich (Jorissen, A.) 246. — Brechungsexponent (Bleekrode, L.) 417.
Cyneol (Jahns, E.) 189.
Cysteïn, Schicksal im Tierkörper (Goldmann, E.) 404.
Cystin im normalen menschlichen Harn (Stadthagen) 846.

Dampfdruck, Bestim. (Ramsay und Young) 219.
Dampfofen mit Destillierapparat und konstantem Wasserniveau (Atkinson, A. J.) 290.
Dampfosmoseapparat (Leplay, H.) 154.
Daphnetin (Albrecht, K.) 455.
Dehydracetsäure (Haitinger, L.) 844.
Dehydrobenzoylessigsäure (Perkin, W. H. jun.) 302.
Deltametall (Dick, A.) 159.
Destillation, fraktionierte, im Dampfstrom (Lazarus, M. G.) 372. — fraktionierte, zur Kenntnis ders. (Wulf, P.) 817.
Detonation, Fortpflanzungsgeschwindigkeit in explosiven Substanzen (Berthelot) 436.
Dextrose, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Diacetonamin, Verbb. mit Aldehyden (Antrik, O.) 300.
Diacetonaminanhydrid (Antrick, O.) 301.
Diacetylessigäther (Elion, H.) 6.
Diäthenylazoxim (Nordmann, E.) 453.
Diäthoxylmethan (Henry, L.) 808.
Diäthylamidoalphabuttersäure (Duvillier, E.) 326.
Diäthylcyanursäure (Mulder, E.) 453.
Diäthylketon, Verh. zu Jodäthyl und Zink Saytzeff, A.) 450.
Diäthyloxaläther, Verbrennungswärme (Luginin, W.) 116.
Diäthylphloroglucin (Albrecht, K.) 456.
Diäthylsuccinat, Verbrennungswärme (Luginin, W.) 116.
Diäthyltaurin (James, J. W.) 380.
Diallyläthylendithioharnstoff (Lellmann und Würthner) 479.
Diallylcarbinol, Nebenprodukt (Schestakoff, W.) 137.
Diamine, aromatische und fette (Lellmann und Würthner) 479. — Bestimm. der Konstit. der aromatischen (Lellmann, E.) 481.
Diamylenoxyd (Lippmann, E.) 41.
Diastase, Einw. auf rohe Stärke (Brasse, L.) 201; (Brown und Morris) 569. — Identität in den Lebewesen (Bourquelot, E.) 681. — in den Blättern (Brasse, L.) 23.
Diazoparanitrobenzol, Einw. auf Phenole, Naphtol und Salicylsäure (Meldola, R.) 963.
Dibenzoylbernsteinsäureäthyläther (Perkin, W. H. jun.) 302.
Dibenzoylessigsäureäthyläther (Perkin, W. H.) 227.
Dibenzoylmethan (Perkin, W. H.) 227.
Dibrommonchelidonsäure (Heitinger und Lieben) 488.
Dibromanissäure, Konstitution (Balbiano, L.) 935.
β-Dibromcumarin (Fittig; Ebert) 84.
β-Dibromdichlorpropionsäure (Mabery und Nicholson) 41.
Dibrompiperhydronsäure (Weinstein, L.) 185.
Dicetyl (Sobrabji, Khan B. B.) 51.
Dichinolyle (Fischer, O. W.) 823.
Dichinolylin, Derivate (Ostermayer, E.) 21.
α-Dichinolylin, Synthese (Ostermayer und Henrichsen) 21.
Dichloracetonitril, polymeres (Weddige und Körner) 301.
Dichloräther, Einw. von Zinkäthyl (Green, A. G.) 327. — Reaktionen (Wislicenus, J.) 87.

Dichloraldehyd (Denaro, A.) 898.
Dichlorcrotonaldehyd, Einw. von Zinkäthyl (Natterer, K.) 38.
Dichlormethylsulfonanilid (Mc. Gowan, G.) 179.
Dichlormethylsulfonchlorid (Mc. Gowan, G.) 179.
Dichlormethylsulfonsäure, Derivate (Mc. Gowan, G.) 179.
Dichloroxymethylsulfonchlorid (Mc. Gowan, G.) 179.
Dichlorpyridincarbonsäure (Behrmann, A.) 360.
Dichlorvinylmethyläther (Denaro, A.) 898.
Dichte in Wasser löslicher fester Körper, Bestimm. (Andreä, J. L.) 162. — der Substanzen in festem Zustand und in Lösung (Groshans, A.) 418.
Dicinchonin (Hesse, O.) 306.
Didym, Zerlegung in seine Elemente (Carl Auer v. Welsbach) 774.
Didymverbindungen (Cleve, P. T.) 423.
Diffusionsschnitzel, Trocknen (Kirchner) 512.
Digestionsofen zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl (Kreusler, U.) 693.
Digitalin, neue Reaktionen (Lafon, Ph.) 629. — Unters. (Lafon, Ph.) 730. — Wirkung (Van der Heide, W.) 251.
Diheptyl (Sobrabji Khan B. B.) 51.
Dihydrochinon (Barth und Schreder) 53.
Dihydrocollidindicarbonsäureäthylester (Collie, J. N.) 99.
Dihydroxylnicotin (Harnack, E.) 628.
Diisopropylbenzol, Darst. (Silva, R. D.) 359.
Diketone, Additions- und Kondensationsprodukte mit Ketonen (Japp und Miller) 57. 228.
Dillöl, Verh. zu Brom (Wallach, O.) 304.
Dimethyläthylcarbinolglykuronsäure (Thierfelder und v. Mering) 537.
Dimethylamidoazobenzol als Indikator für Alkalimetrie (Fischer und Philipp) 689.
Dimethylanthracen, Bildung aus Benzylmesitylen (Louise, E.) 881.
Dimethylbenzopseudocumidin, Jodmethylat (Fröhlich, E.) 519.
α-γ-Dimethylchinolin (Beyer, C.) 877.
Dimethyldiparaamidoditolylphenylmethan (Stebbins, J. H.) 361.
Dimethylisindazol (Fischer u. Tafel) 268.
Dimethylpiperidin (Weidel u. Hazura) 102.
Dimethylsulfamid, symmetrisches (Franchimont, A. P. N.) 384.
Dimethyltaurin (James, J. W.) 380.
Dimethyltaurocyanin (James, J. W.) 380.
Dimethyltoluchinolin (Pfitzinger, W.) 962.
Dinitroacetpseudocumid (Auwers, K.) 884.
Dinitroazobenzol (Janowsky, J. V.) 326.
Dinitrodimethylsulfamid, symmetrisches (Franchimont, A. P. N.) 384.
Dinitroorthokresyläthylnitramin (Van Romburgh, P.) 385.
Dinitroorthokresylmethylnitramin (Van Romburgh, P.) 385.
Dinitroparakresyläthylnitramin (Van Romburgh, P.) 385.
Dinitroparakresylmethylnitramin (Van Romburgh, P.) 385.
Dinitroparaxylole, Konstitution (Lellmann, E.) 482.
Dinitrophenolsulfosäure, Darst. (Beyer und Kegel) 175.
Dinitrophenylessigsäure (Borgmann, O.) 456; (Meyer, R.) 516.
Dioxypyridin (Weidel und Blau) 875.
Dioxypyridincarbonsäure (Behrmann, A.) 360.
Dioxypyridindiäthyläther (Weidel und Blau) 875.
Dioxypyridinmonoäthyläther (Weidel und Blau) 876.
Dioxystearinsäure (Saytzeff, A.) 809.
Diphenyl, Bromderivate (Carnelley und Thomson) 612. 779. — Verh. zum Aluminiumchlorid (Friedel und Crafts) 273.
Diphenyläthylendithioharnstoff (Lellmann u. Würthner) 479.
Diphenylamin als Reagens auf freies Chlor (Hager, H.) 588. — als Reagens für Kohlehydrate (Ihl, A.) 761. — als Reagens auf Nitrate, Nitrite, Salpetersäure und salpetrige Säure (Hager, H.) 586.
Diphenylenketondicarbonsäure (Bamberger und Hooker) 708.
Diphenylfurfurdicarboxylsäure (Perkin, W. H. jun.) 302.
Diphenylsulfoharnstoff, Einw. von Chlorkohlensäureäther (Seidel, M.) 945.
Diphenyltrimethylendithioharnstoff (Lellmann und Würthner) 479.
Diphtalyl, Konstit., Darst. und Dampfdichte (Gräbe und Schmalzigaug) 384.
β-Dipropyläthylenmilchsäure (Albitzky, A.) 137.
β-Dipropylakrylsäure (Albitzky, A.) 137.
Dipropylketon, Verh. zu Jodäthyl und Zink (Saytzeff, A.) 450.
Diresorcindicarbonsäure (Albrecht, K.) 456.
Dissociation und Verdampfung (Ramsey u. Young) 469. — wasserhaltiger Salze (Müller-Erzbach, W.) 470.
Disulfone, zur Kenntnis (Otto und Dammköhler) 139.
Dithiophosphorsäure (Kubierschky, C.) 242.
Ditolyl, Bromderivate (Carnelley u. Thomson) 612. 779.
Divi-divi, Gerbstoffe (Fridolin, A.) 63.
Doppelsalze, lösliche, Einw. von Wasser (Raoult, F. M.) 97.
Drittelbleinitrat (Smolka, A.) 418.
Druckplatte, Herst. auf galvanoplastischem Wege (Sankey, H. R.) 591. 607.
Düngemittel, kalihaltige, Gebrauch in der Bretagne (Lechartier, G.) 26.
Dünger, Bestimm. der Phosphorsäure (Wells, J. S.) 282. — Konservierung des Stickstoffs 782. 797. — künstl., Stickstoffgehalt (Ostersetzer, J.) 127. — salpeterhaltiger, Bestimm. des Stickstoffs, (Reitmair, O.) 843. — siehe auch: Düngemittel.
Düngerfälschung (Kirchner) 26.
Durol, Verh. zum Aluminiumchlorid (Friedel und Crafts) 273.

Dynamik, chemische (Vân'THoff, J. H.) 467 (Ostwald, W.) 469.

Ecke (Krieger, C.) 940.
Eieralbumin, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Einbalsamierung von Leichen (Sauter, A.) 700.
Einfachsalzsäureglykol (Bouchardat, G.) 220.
Einfettungsöle, harzfreie, Darst. (Roth, C.) 524.
Eisen, Assimilation dess. (Bunge) 91. — Bestimm. bei Gegenwart von Phosphorsäure (Kretschmar, M.) 952. — Bestimm. des Kohlenstoffs (Särnström) 234; (Turner, Th.) 718; (Clerc) 924; (Gintl) 924. — Bestimm. des Schwefels (Peter, J.) 691. — Bestimm. durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart von freier Salzsäure und Chloriden (Hood, J. J.) 106. — Bestimm. kleiner Mengen (Thomson, A.) 522. 759. — Einw. von Nitraten bei Gegenwart von Ätzalkalien (Lunge, G.) 41. — Gefügeveränderung (Braune) 574. — Herst. eines Eisenoxydul-oxydüberzuges (Honigmann, M.) 928. — Maßanalytische Bestimm. (Reinhardt) 233. — Nachw. im Ammoniakniederschlag (Bloxam, Ch. L.) — neue Methode der Gewinnung (Smyth, S. R.) 703. — Schmelzen und Gießen dess. und Klarlegung der Bildung der Porosität, der Drusen etc. unter Nachweis praktischer Gegenmittel (Lerche, F.) 14.
Eisenoxyd, Trennung von Thonerde (Vignon, T.) 282.
Eisenpeptonat (Robin, M.) 755.
Eisenproduktion der deutschen Hohofenwerke i. J. 1884 349.
Eisensalze, Einw. von Pyrogallol (Cazeneuve und Linossier) 708.
Eisenspinell, Darst. (Gorgeu, A.) 539.
Eisensulfat, Anw. in der Agrikultur (Griffiths, A. B.) 67. 246.
Eiweiß, Fäulnisprodukte (Salkowski, E. u. H.) 103. — Nachw. im Harn (v. Jaksch, R.) 313. — (Robert) 412. — Oxydation dess. (Löw, O.) 308. — Oxydation mittels Kaliumpermanganat (Maly, R.) 362. — Reaktion, neue (Axenfeld, D.) 388. — Reaktion 910.
Eiweißfäulnis (Salkowski, E.) 570.
Eiweißkörper (Grimaux, E.) 730. — Bestimm. des Schwefels (Loew, O.) 460. — der Frauenmilch und Kuhmilch (Dogiel, A.) 793. — der Kuhmilch (Sebelien, J.) 627. — der Milch, quantit. Bestimm. (Pfeiffer, E.) 70. — im Harn (Müller, F.) 597. — Konstit. (Gautier, A.) 629. — Verh. zu Salzen von Alkalien und von alkalischen Erden (Heynsius, A.) 308. — Zersetzung durch Salze und Barytwasser (Schulze, Barbieri und Bosshard) 58. — siehe auch: Eiweißstoffe.
Eiweißlösungen, Filtration durch tier. Membranen (Loewy, A.) 730.
Eiweißstoffe des Kefirs (Biel, J.) 494. — mikrochem. Nachw. (Löw, O.) 237. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513. — Eiweißumsatz beim Menschen (Pflüger u. Bohland) 507. — siehe auch: Eiweißkörper.
Ekgoninchlorhydrat (Calmels und Gossin) 488.
Elastin, Verh. bei der Pepsinverdauung (Horbaczewski, J.) 843.
Elektrische Beleuchtung des kgl. Hof- und Nationaltheaters in München (Renk, F.) 507.
Elektrochemische Studien (Ostwald, W.) 161. 833.
Elektrolyse der Salze (Renard, A.) 867.
Elektropseudolyse (Tommasi, D.) 433.
Element, Bunsen'sches, ohne salpetrige Dämpfe (d'Arsonval) 434. — galvanisches, mit zwei Flüssigkeiten (Dupré, A.) 373. — konstantes, mit übermangansaurem Kali (Vohwinkel, E.) 541. — mit Natriumdichromat 956. — siehe auch: Elemente.
Elementaranalytische Verbrennung von Gasen (Ehrenberg, A.) 923.
Elemente, chemische, Beziehung zwischen Atomgewicht und physiolog. Funktion (Sestini, F.) 888. — zur Halogenübertragung (Willgerodt, C.) 807.
Elfenbein, Bleichen und Färben (Kayser, R.) 911. — Färben 111.
Email für Eisen 670. — opakgrünes 832.
Emerald, neues Vorkommen (Hidden, W. E.) 279.
Epichlorhydrin, Einw. von Jodallyl und Zink (Lopatkin, M.) 222.
Erbsen, keimende, Bildung der Sulfate (Schulze, E.) 826.
Ergotinsäure (Kobert, R.) 66.
Erigeronöl, Verh. zu Brom (Wallach. O.) 304.
Erstarren (Reyer, E.) 802.
Erstarrungspunkt, Einfl. der Verdünnung auf den Erniedrigungskoeffizient (Raoult, F. M.) 376.
Erythrit, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Erythroxylin, Gewinnung (Bender, C. J.) 490.
Erythroxylon (Bender, C. J.) 490.
Erze, Bestimm. des Mangans (Kalmann u. Smolka) 235.
Erzlagerstätten, Klassifikation (v. Groddeck, A.) 539.
Essence of beef (Stutzer, A.) 414.
Essig (Steiner, S., Fodor, J. v.) 170.
Essigäther, Verb. mit Chlorcalcium (Allain Le Canu, J.) 181.
Essigsäure, Dampfdruck (Ramsay u. Young) 49. — konzentrierte, Gewinnung (Göring, Th.) 72. — Nachw. und Bestimm. in der Melasse (Teixeira-Mendes) 390.
Essigsaurer Kalk, Wertbestimmung (Blair, A. A.) 972.
Esso-cu (Krieger, C.) 940.

Ester, homologe, Diffusion in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure (Winkelmann, A.) 771.
Eucalyptol (Jahns, E.) 188.
Eucalyptusöl, Verh. zu Brom (Wallach, O.) 304.
Eugenol, thermochem. Unters. (Berthelot) 854.
Eugenolglykosid (Michael, A.) 306.
Eutexie (Turner, Th.) 549.
Evonymin (Romm, G.) 442.
Explosive Gasgemenge, therm. Unters. (Berthelot u. Vieille) 263.
Exsiccator (Wollny, R.) 409. — mit Heizvorrichtung (Anschütz, R.; Walter) 913. 914.
Exsiccatorröhre für Verbrennungsschiffchen (Kawalovski, A.) 369. — Extraktbestimmung im Wein (Weigelt-Rufach, C.) 68.
Extraktionsapparat für Flüssigkeiten (Wollny, R.) 406. — für Rübenbrei (Stockbridge) 280.

Färberei zu mikroskopischen Zwecken (Gierke, H. 231.
Fäulnis des Eiweifs (Salkowski, E.) 570. — geschichtliche Entwicklung (Jugenkamp, C.) 401.
Farbbiere, Unters. (Hilger, Mayrhöfer u. Röse) 155.
Farbstoff des Weins und der Pflanzen (Terreil) 730. — gelber, Darst. (Miller, R. O.) 925. — grüner, der Blätter, Entfernen aus Rohlaugen (Tschirch) 842. — grüner, der Blätter, Extraktion (Guignet, Er.) 245. siehe auch Farbstoffe.
Farbstoffe, die von dem Lepidin derivieren (Hoogewerff und Van Dorp) 254. — der Blätter (Arnaud) 277. — der Blüten (Hansen, A.) 718. — Einw. von Borsäure (Joly, A.) 741. — fremde, Erkennung in Rotwein (Strohmer, F.) 171. — grüner Blätter (Wegscheider, R.) 168. — Kombinationen mit Silberchlorid, -bromid und -jodid (Lea, M. C.) 190. — künstliche, aus Gerbstoffen (Witt, O. N.) 540. — schwefelhaltige, Darst. durch Elektrolyse (Ewer und Pick) 831. — spektrophotometrische Studien (Nichols, E. L.) 194. — von Chinolinbasen (O. de Koninck) 540. — zur Bestimm. der Säuren (Berthelot) 216.
Fayalit, Darst. (Gorgeu, A.) 539. — von Colorado (Hidden, W. E.) 279.
Fehling'sche Lösung, Einw. des Lichtes (Amato, D.) 869.
Feilen, Schärfen 588.
Ferment des Ammoniaks (Ladureau, A.) 24. — der Schleimgärung (Wiesner, J.) 825. siehe auch: Fermente.
Fermente, ungeformte, Natur ders. (Loew, P.) 460.
Ferrichlorid, cyanidiertes als Reagenz (Hager, H.) 760. 761.
Ferrisulfat, krystallisiertes (Oudemans, A. C.) 198.
Ferrocyanide, alkalische, Verb. mit Chlorammonium (Etard und Bémont) 165. — grüne (Etard und Bémont) 198.
Ferrocyanverbindungen, Darst. (Sternberg, A.) 863.
Ferrocyanwasserstoffsäure (Etard und Bémont) 36. 82.
Ferrokobalt, Darst. 175.
Ferromangan, Bestimm. des Mangans (Kalmann und Smolka) 235.
Ferronickel, schmiedbares, Herst. 175.
Fett, Absorption (Landwehr, H. A.) 557. — aus Chinarinden (Hesse, O.) 632. — Bestimm. in der Milch (Mayer, A.) 149. — Bestimm. in den Palmkernmehlen (v. Wilm) 634. — Resorption (Munk, J.) 829. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513. siehe auch: Fette.
Fette, Nachw. von schweren Kohlenwasserstoffen (Nitsche F.) 976. — Prüfung (Moore, R. W.) 523. — Resorption (Landwehr, H. A., Leubuscher, G.) 756. 757. — Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt (Dubois und Padé) 300. — Unters. (Dubois und Padé) 872. — Unters. in der Butter (Emmerich u. Sendtner) 444.
Feuchtigkeit, Wirkung auf den Menschen (Reinhard, H.) 666.
Feuerlöschgranaten (Geifsler, E.) 864.
Feuervergoldung (Steiner, E.) 349.
Fichtennadelöl, Verh. zu Brom (Wallach, O.) 304.
Filtrierpapier, festes (Francis, E. E. H.) 291.
Firnis, elastischer 107. — zum Schreiben auf Glas 415.
Fischfleisch, relative Verdaulichkeit im Magensaft (Chittenden und Cummins) 333. 442.
Flaschenglas, Einw. verdünnter Säuren (Egger, E.) 173.
Fleisch, Konservierung (Robert, F.) 255. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Fleischextrakt (Stutzer, A.) 414. — Liebig's, Wirkung (Lehmann, K. B.) 665.
Fleischnahrung, Säurewirkung ders. (Auerbach, A.) 91.
Fleischpeptone, Kemmerich's (Kochs, W.) 145.
Fleischpräparate, Englisch-amerikanische (Stutzer, A.) 414.
Flüssigkeiten, Bestimm. des Dampfdrucks (Ramsay und Young) 49. — Diffusion (Vries, H. de) 193.
Fluid beef (Stutzer, A.) 414.
Fluor, Nachw. und Bestimm. (Tammann, G.) 693. — Verbb. mit den Metallen, therm. Unters. (Guntz) 132. — zwei Briefe über dasselbe von Ampere an Davy 241.
Fluorapatite (Ditte, A.) 93.
Fluoren (Hodgkinson, W. R.) 361.
Fluoreszenz der seltnen Erden (Lecoq de Boisbaudran) 806.
Fluorwasserstoffsäure, Verdrängung anderer Säuren (Berthelot und Guntz) 164.

Fransensaccharimeter für weifses Licht (Dubosque, Th. und A.) 849.
Frauenmilch, Eiweifskörper (Dogiel, A.) 793. — Zusammensetzung und Analyse (Leeds, A. R.) 91.
Fütterungsversuche mit Schafen (Kellner, O.) 599.
Fulgurite von Mount Thielson (Diller, J. S.) 94.
Fulminate, Konstit. (Divers, E.) 221.
Fulminursäure (Ehrenberg, A.) 824.
Fumarsäure, Einw. von Salpetersäure (Franchimont, A. P. N.) 381.
Fumarsäureäther, Einw. von Natriumalkoholat (Purdie) 870.
Fuselöl, Verh. bei der Essigbereitung (Heinzelmann) 334.
Futtermittel, die durch Magensaft unlöslich bleibenden stickstoffhaltigen Substanzen (Stutzer, A.) 403. — Unters. (Emmerling, E.) 828. — Veränderung beim Aufbewahren in Mieten (Kellner, O.; Sawano) 143. 584.

Gärung des Brotes (Girard, A.) 796. — Einfl. des Sauerstoffs (Buchner, E.) 555. — elektive (Bourquelot, Em.) 531; (Maumené, E.) 569. 888; (Leplay, H.) 795. — geschichtliche Entwicklung (Jugenkamp, C.) 401.
Gärungsvorgänge im menschlichen Mund (Miller) 439.
Galaktose, Unters. (Kent und Tollens) 184.
Galle, Einfl. auf die Verdauung (Chittenden und Cummins) 653.
Gallensäuren, Verh. zu Leim und Leimpepton (Emich, Fr.) 333.
Gallium und Indium, Legierungen (Lecoq de Boisbaudran) 299.
Galvanische Elemente (Walter, D. J.) 833.
Galvanisches Element mit zwei Flüssigkeiten (Dupré, A.) 373. — mit Salpetersäure ohne salpetrige Dämpfe (d'Arsonval) 434. — zur elektr. Beleuchtung (Vohwinkel, E.) 396.
Galvanoplastik, säuredichte Holzkästen 700.
Gas, natürliches, in den Ver. Staaten (Hay, G.) 764. siehe auch: Gase.
Gasabsorption, kapillare (Bunsen, R. W.) 289.
Gasanzünder, elektrischer (Clarke) 654.
Gase, Apparat zur Entwicklung und zum Trocknen (Wollny, R.) 412. — Bedingungen der chemischen Veränderungen (Dixon, H. B.) 81. — Bestimm. von Schwefelwasserstoff (Osmond) 281. — in Wasser gelöste, Apparat zum Auffangen und zur direkten Analyse (Thörner, W.) 129. — permanente, Erscheinungen beim Verdampfen im Vakuum (Wroblewski, S.) 372.
Gasentwicklungsapparat (Gawalovski, A.) 369.
Gasofen, Glaser'scher (Anschütz u. Kekulé) 561.
Gaswaschflasche mit doppelt wirkender Vorrichtung (Allihn, F.) 20.
Gehirn, Methode, dasselbe chemisch zu erforschen (Baumstark, F.) 346.
Genufsmittel, Verkehr (Pistor) 92.
Geologische Prozesse, Anwendung der Gesetze der Thermochemie (Dieulafait) 907.
Gerbebrühen, Bestimm. der freien Säuren (Kohnstein und Simand) 510.
Gerberei, Erfahrungen (Eberz, A.) 318.
Gerbstoffe, Bestimmung (Jean, F.) 968. — der Nymphaea etc. (Fridolin, A.) 62.
Gerichtliche Chemie, Beiträge (Dragendorff, G.) 29.
Gerste, Prüfung auf Mehligkeit (Aubry, L.) 318. — Prüfung auf Keimfähigkeit (Aubry, L.) 318. — stickstoffhaltige Bestandteile (Aubry, L.) 48.
Gesetz des Arbeitsmaximums (Berthelot) 214. — der Dichtezahlen (Groshans, A.) 418. — periodisches (Carnelley, Th.) 81; (Groshans, J. A.) 219. — siehe auch: Gesetze.
Gesetze des chemischen Gleichgewichts (Le Chatelier, H.) 2. — der Lösung (Le Chatelier, H.) 322.
Getreidekorn, chem. Zusammens. und Nahrungswert versch. Teile (Girard, A.) 143.
Gewächse, Veränderung der Respiration mit der Entwicklung (Bonnier u. Mangin) 401.
Gewürz, Prüfung (Filsinger) 447.
Gewürze, Verfälschung (Hilger, A.) 636.
Gips, Härtung dess. (Julhe) 283. — Löslichkeit in Lösungen von Chlornatrium, Chlorcalcium und Salzsäure (Steiner, A.) 153.
Glas, alkalische Reaktion (Wartha, V.) 386. — Einw. stark komprimierter Kohlensäure (Pfaundler, L.) 296. — Glänzendmachen der Oberfläche mit Chloraluminium oder Schwefelaluminium (Schmitt, M. R.) 349. — mit Kupferlustre (Marx und Wallersteiner) 255.
Glasflüsse (Fischer, F.) 944.
Glassätze, Berechnung (Nellensteyn, G. und D. und A. van Hennekeler) 539.
Glasüberzug auf Metall 528.
Glasuren (Fischer, F.) 944.
Glasversilberung (Böttger) 74.
Glaucoferrocyanide (Etard und Bémont) 198.
Glauconit (Smith, E. F.) 538.
Glühlicht, Kosten im Vergleich mit Gasbeleuchtung 958.
Glutamin, Bestimm. (Schulze, E.) 463. — in Zuckerrüben (Schulze und Bosshardt) 753.
Glutaminsäure aus Eiweifs (Schulze, Barbieri und Bosshardt) 59.
Glycerin, Bestimm. im Wein (Barth, M.) 27. — Bestimm. in verdünnten wässerigen Lösungen und in Fetten (Benedikt und Zsigmondy) 969. — des Weines (List, E.) 150. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Glycidäther, brenztraubensaurer (Erhart, F.) 811.
Glycyrrhizin in Pflanzenfamilien (Guignet, E.) 187. — (Guignet, E., Schröder) 779. — (Schröder) 783.

Glykogen, Existenz in der Bierhefe (Errera, L.) 685. — in den Pilzen (Errera, L.) 440.
Glykogenbildung, Beziehungen des Ammoniaks in der Leber (Röhmann, F.) 26.
Glykokoll, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Glykol, Erstarrung und Darst. (Bouchardat, G.) 220. — salzsaurer (Bouchardat, G.) 220.
Glykolchlorhydrin, Einw. von Chlorkohlenoxyd (Nemirowsky, J.) 299.
Glykolsäure, Unters. (de Forcrand) 162.
Glykosidgruppe, synthetische Unters. (Michael, A.) 305.
Glyoxal, gelöstes, Einw. von gelöstem Ammoniumdisulfit (de Forcrand) 275. — therm. Unters. (de Forcrand 162.
Gold, Gewinnung auf den Harzer Hütten (Luuyt) 654. — merkwürdiges Vorkommen 697. — Vorkommen in Brasilien (Derby, O. A.) 278.
Goldähnliche Legierung 813.
Goldextraktion, elektrolytische (Cassel, H. R.) 623.
Goldphosphorbromide (Lindet, L.) 675.
Goldphosphorchlorobromid (Lindet, L.) 675.
Goldpurpur (Müller, M.) 244.
Goldsachen, verquickte, Reinigung (Fischer, B.) 447.
Granat, Darst. (Gorgeu, A.) 539.
Granatfruchtsamen, Gerbstoff (Fridolin, A.) 62.
Granatwurzelrinden, Gerbstoff (Fridolin, A.) 62.
Granatzweigrinden, Gerbstoff (Fridolin, A.) 62.
Graphit, Bestimm. in Mineralien (Mackintosh, J. B.) 888.
Grünfutter, chem. Veränderung beim Aufbewahren (Richardson, Cl.) 67. 246.
Guajacolglykosid (Michael, A.) 305.
Guanidin, Einw. von Äthoxalchlorid auf Abkömmlinge dess. (v. Stojentin, M.) 880.
Guanin, Verh. bei der Selbstgärung der Hefe (Lehmann, V.) 684. — Vork. (Baginsky, A.) 39. — Vork. in Pflanzen (Schulze, E. und Bosshard) 556.
Guignetgrün, Darst. 762.
Gummi, arabisches, Prüfung (Hager, H.) 972. — konstant flüssiger, Darst. 669. — tierisches, im menschl. Harn (Landwehr, H. A.) 570.
Gummiferment (Wiesner, J.) 825.
Gufseisen, Bestimm. des Schwefels (Peter, J.) 691. — Bronzieren 398. — Einfl. des Siliciums auf die Eigenschaften (Turner, Th.) 605. 925. — Veränderung der Zusammens. (Turner, Th.) 741. — Zusammens. (Turner, Th.) 503.

Häminkrystalle (Feldhaus, S.) 9.
Hämochromogen (Hoppe-Seyler, G.) 92.
Halogenbenzole, gemischte (Willgerodt, C.) 833.
Halogene, Bestimm. in aromatischen Verbindungen (Kinnicutt und Sweetser) 460. — Bestimm. organischer Körper (Zulkowsky, C.) 953. — organischer Körper, Bestimm. (Zulkowsky u. Lépez) 105.
Halogenübertragung (Willgerodt, C.) 807.
Hanksit (Hidden, W. E.) 907.
Harn, Ausscheidung der Oxalsäure (Mills, W.) 144. — Ausscheidung des Zuckers nach Genufs von Kohlehydraten (Worm-Müller) 507. — Bestimm. der Chloride (Arnold, C.) 239. — Bestimm. des Stickstoffes (Bohland, K.) 27; (Pflüger und Bohland) 67. 461. — diabetischer, eine darin vorkommende pathologische Säure (Stadelmann, E.) 168. — des Pferdes, Eigensch. (Salkowsky, E.) 402. — chemische Zersetzungen, Beziehung zu den Mikroorganismen (Frankland, E.) 401. — Eiweifskörper desselben (Müller, F.) 597. — Gehalt an schwerlöslichen reduzierenden Substanzen (Flückiger, M.) 402. — Nachw. von kleinen Mengen Zucker (Rosenbach, O.) 68. — Nachw. des Eiweifs (Robert) 412. — Nachw. von Morphin (Notta und Lugan) 967. — Unters. und Nachw. von Eiweifs, Zucker, Aceton u. Acetessigsäure (v. Jaksch, R.) 313. — von Leichen, Vork. von Albumin (Vibert und Ogier) 904. — Vork. von Cystin darin (Stadthagen) 346. — Vork. von flüchtigen Fettsäuren (v. Jaksch, R.) 905. — Vork. von Pepsin und Trypsin (Sahli, W.) 535. — Vork. von Phenacetursäure (Salkowski, E.) 401. — Vork. von tierischem Gummi (Landwehr, H. A.) 570. siehe auch: Harne.
Harne, pathologische (Villiers, A.) 507.
Harnsäure, Bestimm. (Ludwig, E.) 523. — künstliche (Horbaczewski, J.) 647. — quantit. Bestimm. (Ludwig, E.) 283. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Harnsäurereihe, Synthese (Behrend, R.) 679.
Harnstoff, Ausscheidung beim Menschen (Genth, C.) 248. — Bestimm. (Allen, A. W.) 520. — Bestimmung, Apparat (Gerrad, A. W.) 831. — Bestimm. nach Knop-Hüfner (Jacobj, C.) 968. — Bildung bei der Elektrolyse einer ammoniakalischen Lösung mittelst Kohleelektroden (Millot, A.) 879. Einw. von Äthoxalchlorid auf Abkömmlinge dess. (v. Stojentin, M.) 880. — mafsanal. Bestimm. (Pfeiffer, Th.) 151. — Titration mit Mercurinitrat (Braun, H.) 28. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513. — Wärmebindung beim Lösen dess. im Wasser (Rubner, M.) 123.
Hartglas, Fabrikation (Siemens, F.) 670.
Harz, Bestimm. in Seifen (Heiner) 604. siehe auch Harze.
Harzbleie, raffinierte, Zusammens. (Hampe, W.) 528.
Harze, Härten (Zimmer, C.) 496.
Harzsäuren aus der Familie der Abietineen (Perrenoud) 886.
Hausabwässer, Schädigung der Fischzucht (Weigelt, Saare und Schwab) 508.
Hausmannit, künstl. Darst. (Gorgeu, A.) 539.

Hausschwamm, Zersetzung des Holzes (Wagner, A.) 538.
Hedychium spicatum, Bestandteile (Tresh, J. C.) 145.
Hefe (Aubry, L.) 43. — Degenerieren (Hayduck, M.) 48. (Jacobsen, J. C.) 256. — Selbstgärung (Lehmann, V.) 684. — Unters. (Aubry, L.) 45.
Helianthin als Indikator (Berthelot) 218.
Helleborein, Wirkung (Van der Heide, W.) 251.
Herbstzeitlose, wirksames Prinzip (Bender. C. J.) 917.
Hesperiden, Verh. zu Brom (Wallach, O.) 303.
Hexamethylbenzol, Verh. zum Aluminiumchlorid (Friedel u. Crafts) 273.
δ-Hexaoxydiphenyl (Barth und Schreder) 53.
Hexylglycerin, Darst. (Reformatzky, S.) 449.
Hiddenit, neues Vorkommen (Hidden, W. E.) 279.
Hippursäure, Darst. (Baum, J.) 595. — Einw. von Phenol und Schwefelsäure (Zehenter, J.) 786. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Hohofengase, Verwertung (Fischer, F.) 42.
Holz, Konservierung 891.
Holzkästen zur Benutzung für Galvanoplastik 700.
Holzmassen, künstl. Darst. (Cohnfeld, S. G.) 911.
Homochinin, Synthese (Hesse, O.) 103.
Homohydrocinchoninsäure, (Weidel u. Hazura) 102.
Homonikotinsäure, Oxydation (de Koninck, O.) 228.
Honig, Analyse (Klinger, R.) 634. — Künstl. Darst. (Hager, H.) 655. — Nachweis von Stärkezucker und Rohrzucker (Hager, H.) 764. — Rechtsdrehender (Amthor, C.) 504. Unters. (Lenz, W.) 152. — Unters. und Beurteilung (Barth, M.) 240.
Honigwein 813.
Hopein 813.
Hopfen, Bedeutung für die Haltbarkeit des Bieres 698.
Hüttenrauch, Kondensation durch Elektrizität (Walker, A. O.) 732.
Humite, vesuvische (v. Wiegand, Fr. C.) 687.
Humuskörper aus Torf (Sostegni, L.) 616.
Hutpilze, in chemischer und toxikolog. Beziehung (Böhm, R.) 249.
Hydratropasäure, Derivate (Trinius, P.) 266.
Hydrazobenzoldithiodisulfonsäure (Bauer, R.) 681.
Hydrazine, Verb. mit den Keton- und Aldehydsäuren (Elbers, A.) 270.
Hydrobromapochinin (Julius, P.) 964.
Hydrochinon, Neutralisationswärme (Berthelot u. Werner) 262. — therm. Unters. (Berthelot u. Werner) 293. — über die daraus in der Natronschmelze entstehenden Körper (Barth und Schreder) 53. — siehe auch Hydrochinone.
Hydrochinone, gechlorte (Niemeyer, M.) 580.
Hydrocyancarbodibromdiphenylimid (Hefelmann, R.) 885.
Hydrocyancarbodiorthotolylimid (Hefelmann, R.) 885.
Hydropiperinsäure (Weinstein, L.) 185.
β-Hydroxybuttersäure aus diabetischem Harn (Deichmüller, Szymanski und Tollens) 346.
Hydroxylamin, Darst. (Divers und Shimidzu) 678. — Giftwirkung (Löw, O.) 249.
Hydroxylutidinmonocarbonsäure (Collie, J. N.) 99.
Hydroxyxanthin (Behrend, R.) 681.
Hyposulfite, alkalische, essigsaure Lösung ders. (Matthieu-Plessy, E.) 673.
Hypoxanthin, Verh. bei der Selbstgärung der Hefe (Lehmann, V.) 684. — Vork. (Baginsky, A.) 39.

Illicium religiosum Sieb, Bestandteile (Eijkman, J. F.) 440.
Indazol (Fischer u. Tafel) 269.
Indazolessigsäure (Fischer u. Tafel) 268.
Indigblau, Ätzen auf elektrochemischem Wege (Goppelsröder, F.) 43.
Indigo, Prüfung (Rau, H. M.) 236. 618. — (Ramson, Ch.) 619. — Darst. 925. — Wertbestimmung (Young u. Rudolf) 973.
Indigoküpe, Bildung mit galvanischem Strom (Goppelsröder, F.) 43.
Indigotin, Bestimm. im Indigo (Lunge, G.) 690.
Indigschwefelsäure als Indikator (Engel und Ville) 758.
Indigschwefelsaures Natron, Ausscheidung (Mares) 947.
Indikatoren bei der Alkalimetrie und Acidimetrie (Thomson, R. T.) 386. — zur alkalimetrischen Bestimmung freier Basen neben Carbonaten (Engel und Ville) 758.
Indirubin, Bestimm. im Indigo (Lunge, G.) 690.
Indium und Gallium, Legierungen (Lecoq de Boisbaudran) 299.
Inhalation von Methylchlorid (Regnault und Villejean) 406.
Insekteneier, Entwicklung (Tichomiroff, A.) 557. 829.
Inulin, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Invertzucker, elektive Gärung (Leplay, H.) 795. — Ermittelung (Bodenbender, H.) 42. 149. — Natur dess. (Maumené, E.) 888. — optisches Drehungsvermögen (Gubbe, O.) 343. — Zusammens. und Gärung (Bourquelot, E.) 682.
Invertzuckerlösungen, Einfl. der Konzentration auf die spez. Rotation (Burkhard, G.) 343.
Iridium, drei neue Verbb. (Vincent, C.) 165. — Schmelzen, Gießen, Entphosphoru und Platinieren (Perry, N. W.) 814.
Isatin, Beiträge zur Ermittelung der chemischen Konstitution (Kolbe, H.) 302.
Isatosäure (v. Meyer, E.) 302.

Isindazol (Fischer u. Tafel) 269.
Isobarbitursäure (Behrend, R.) 681.
Isobernsteinsäure, Einw. von Salpetersäure (Franchimont, A. P. N.) 380.
Isobuttersäure, Verbrennungswärme (Luginin, W.) 133.
Isocaprolacton, Einw. von Natriumäthylat (Erdmann, H.) 450. — Verh. gegen Wasser und Jodwasserstoff (Rühlmann u. Fittig) 84.
Isocapronsäure (Rühlmann und Fittig) 84.
Isochinolin (Hoogewerff und Van Dorp) 490.
Isocicutin, physiol. Wirk. (Bochefontaine u. O. de Koninck) 333.
Isocyanate, organ., Umwandl. in Senföle (Michael u. Palmer) 139.
Isodichloräthyläther, symmetrischer, Abkömmlinge (Geuther, A.) 86.
Isodinaphtyl, Derivate (Staub u. Smith) 101.
Isomerie in der aromatischen Reihe (Berthelot u. Werner) 261. 723.
Isophloridzin (Schiff, H.) 729.
Isopropylallyldimethylcarbinol (Kononowitz, N.) 220.
Isopropylbenzol, Darst. (Silva, R. D.) 358.
Isopropyltoluol, Darst. (Silva, R. D.) 359.
Isuvitinsäure, Konstitution (Schreder, J.) 345.

Jaboridin (Harnack, E.) 628.
Jaborin (Harnack, E.) 628.
Jod, Bestimm. (Weifs, G.) 634. 712. — Bestimm. bei Gegenwart von Bromiden und Chloriden (Teed, F. L.) 843. — Nachw. bei Gegenwart grofser Mengen Brom (Brito, Ph. S.) 27. — Nachw. u. Bestimm. (Hart, E.) 281. — (Cook, E. H.) 281. 759. — Oxydation bei der natürlichen Nitrifikation (Müntz, A.) 489. — Trennung von Brom (Schweifsinger, O.) 105.
Jodaceton (de Clermont u. Chautard) 277.
Jodäthyläther, primärer (Henry, L.) 427.
Jodcyan, Einw. von Schwefelsäure (Gossin, E.) 198.
Jodgalläpfeltinktur als Reagens (Schweifsinger, O.) 26.
Jodkalium, Darst. (Bufalini) 954. — mafsanalytische Bestimm. durch Eisen (Faliéres, E.) 602. — Zersetzung (Guyot, P.) 806.
Jodoform, Darst. (Chem. Fabr., vormals E. Schering) 447.
Jodol, ein neues Antiseptikum (Vulpius, G.) 894. — (Wolff) 956.
Jodsäure, als Indikator (Furry, F. E.) 280. — Einw. auf schweflige Säure (Landolt, H.) 420.
Jodwasserstoff, Brechungsexponent (Bleekrode, L.) 417.

Kadmium, Bestimm. (Carnot u. Proromont) 717.
Kadmiumhydrat, krystallisiertes, künstliches, Darst. (de Schulten, A.) 687.
Kälteerzeugung durch siedende Gase (v. Wroblewski, S.) 418. — neues Prinzip (Pictet, R.) 289.
Käse, Emmenthaler (Röse u. Schulze) 23. — Verdaulichkeit versch. Sorten (v. Klenze) 537.
Kaffeesorten aus Brasilien, Analyse (Dragendorff, G.) 286.
Kakao (Analyse (Bensemann, R.) 634.
Kaladammar (Andés, L. E.) 957.
Kalium, volumetr. Bestimmung (Dubernard) 951.
Kaliumbromid, Reaktion u. Untersch. (Hager, H.) 315. — Verb. mit arseniger Säure und Kaliumjodid (Schiff und Sestini) 421. — siehe auch: Kaliumbromide.
Kaliumbromide, Unters. der im Handel befindlichen (Coblentz, V.) 11.
Kaliumcarbonat, Einw. von Ammoniak (Giraud, H.) 529.
Kaliumchlorat, physiol., toxische und therap. Wirk. (v. Mering, J.) 249. — Vork. von Arsen (Garnier, L.) 972.
Kaliumchlorid, Reaktion u. Untersch. (Hager, H.) 315.
Kaliumchromcyanür (Moissan, H.) 326.
Kaliumfluochromat, Einw. der Wärme (Gore, G.) 673.
Kaliumjodid, Reaktion u. Untersch. (Hager, H.) 315. — Titrieren (Carles, P.) 462. — Verb. mit arseniger Säure und Kaliumbromid (Schiff und Sestini) 421.
Kaliummagnesiumdicarbonat (Engel, R.) 476.
Kaliumnitrat, Bildung in den Gewächsen (Berthelot und André) 65.
Kaliumpermanganat, Anw. zur Titrierung von organ. Körpern (Lenz, W.) 105.
Kaliumsulfat, Einw. von Ammoniak (Giraud, H.) 530. — Lösungswärme (Pickering, S. U.) 51. 219.
Kaliumtetraoxalat als Urmafs für die Mafsanalyse (Ulbricht, R.) 459.
Kalkresorption im Tierkörper (Forster, J.) 168.
Kalksaccharat, Zersetzbarkeit durch Alkalisalze in 40 prozent. Alkohol (Degener, P.) 605.
Kalorimetrische Untersuchungen (Stohmann, F.) 513. — (Stohmann und Wilsing) 803. — (Stohmann, F.) 915. 916.
Kampecheholzextrakt, Unters. auf Zucker (Reinke) 152.
Kanalisation (Soyka, J.) 174.
Kanarin, Darst. (Miller, H. O.) 925.
Kaolinlager der südwestlichen Provinzen Rufslands (Weinberg, A. M.) 311.
Kapillarer Randwinkel, Einfl. der Temperatur (Traube, J.) 801.
Kapillaritätskonstanten (Volkmann, V.) 340. — (Franke, J.) 467. — (Magie, W. F.) 547. — (Schiff, R.) 722.
Karmin, Bereitung (Sedna, L.) 495.
Kartoffeln, Unters. auf Stärke (Märcker, M.) 395.
Kartoffelstärke, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.

Kautschuk, Verh. zu Brom (Wallach, O.) 304. — vulkanisierter, Analyse (Unger, B.) 395.
Kefir (Neuss) 599. — Eiweissstoffe (Biel, J.) 494.
Keimen, Schicksale des Schwefels (Tammann, G.) 537.
Keimprozefs der Samen, Einwirk. von Salzlösungen (Jarius, M.) 904.
Keimung in einem an organ. Subst. reichen, an niederen Organismen freien Boden (Duclaux, E.; Pasteur) 142.
Keratin zum Überziehen der Pillen (Gissmann) 975.
Keton, aus einem Kohlenwasserstoff der Acetylenreihe (Béhal, A. M.) 812. — siehe auch: Ketone.
Ketone, Additions- und Kondensationsprodukte mit Diketonen (Japp u. Miller) 57. — Isomerie (Chancel, G.) 51.
Kiefer, gemeine, Blütenstaub (v. Planta, A.) 942.
Kieselerde (Mckelvey, J. W.) 94.
Kinetit (Dulitz) 348.
Kirschlorbeeröl, Unters. (Hager, H.) 974.
Kitt zum Ausbessern von Emailleziffernblättern 543. — aus Caseïn für Gummi arabicum (Kayser, R.) 367. — durchsichtiger, für Porzellan 448. — farbloser 494.
Klärmittel für Flüssigkeiten 861.
Klebgummi, verbesserter 416.
Knallsilber, Einw. der primären Alkoholjodide und Konstitution (Calmels, G.) 5. — Zersetzung durch Salzsäure (Divers u. Kawakita) 37. 221.
Knebelit, Darst. (Gorgeu, A.) 539.
Knochen, Färben 111. — Untersuchungen, vergleichende, am Skelett eines Vogels (Hiller, E.) 309.
Knochenmehl, Fabrikation (König, 6.) 799. — Wertschätzung (Fittbogen) 904.
Kobalt, Nachw. im Ammoniakniederschlag (Bloxam, Ch. L.) 942.
Kobaltammoniakverbindungen, Chemie ders. (Jörgensen, S. M.) 244. 503. — (Vortmann, G.) 644.
Kobaltchlorür, Spektroskopie (Russell, W. J.) 467.
Kobaltkupferlegierungen (Guillemin, G.) 775.
Kobaltoxydoxydul (Gorgeu, A.) 165.
Körnerfrüchte, Unters. auf Stärke (Märcker, M.) 395.
Körper, Einw. zwischen gelösten und in Flüssigkeiten untergetaucht. festen (Thoulet, J.) 875.
Körperbestandteile, Wärmewerte (Stohmann, F.) 25.
Kohle, gut leitende, Darst. (Jacquelain) 448. — Oxydation (Bartoli u. Papasogli) 22.
Kohlehydrate, gallertbildende (Bauer, R. W.) 225. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513. — Verbrennung durch Chromsäure (Cross u. Bevan) 924.
Kohlenoxyd, Erstarrungstemperatur (Olszewski, K.) 435. — siedendes, Gebrauch dess. als Kältemittel (v. Wroblewski, S.) 418. — (Olszewski, K.) 722.
Kohlenoxydhämoglobin, neue Reaktion (Zalesky, Ss.) 346.
Kohlenproduktion Frankreichs 1882—1883. 351. — i. J. 1884. 590.
Kohlensäure, Bestimm. (Allen, A. W.) 520. — Bestimm. in Saturationsgasen (Scheibler, C.) 145. — Brechungsexponent (Bleekrode, L.) 417. — Emission durch Pflanzen (Dehérain und Maquenne, Schlösing) 533. — flüssige (Herberts, H.) 543. — flüssige, Darst. (H. und J. Beins) 415. — Spezifische Wärme bei sehr hohen Temperaturen (Berthelot und Vieille) 290. — Zersetzung durch den elektr. Funken (Dixon) 577. — (Dixon u. Löwé) 741.
Kohlensäureentwicklungsapparat (Schulze, R.) 849. — (Gawalovski, A.) 369. — (Tissandier, G.) 374.
Kohlenstoff, Atomgewicht (Van der Plaats, J. D.) 137. — Bestimm. in Eisen u. Stahl (Särnström) 234. — (Turner, Th.) 713. — (Clerc) 924. — (Gintl) 924. — (Hunt, A. E.) 75. — Bestimm. im Phosphor (Graves, E. E.) 105. — kolorimetr. Bestimm. des chemisch gebundenen im Stahl (Hunt. A. E.) 75. — Oxydationsprodukte durch Elektrolyse einer ammoniakalischen Lösung (Millot, A.) 879. — Verbrennungswärme (Berthelot und Vieille) 115.
Kohlenstoffverbindungen, brennbare, die in der Luft enthaltenen (Müntz u. Aubin) 196.
Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ Brechungsverm. (Albitzky, A.) 136.
Kohlenwasserstoff C_8H_{14} aus Allyldiäthylcarbinol (Reformatsky, S.) 177.
Kohlenwasserstoffe, aromatische, Darstell. (Silva, R. D.) 358. — flüchtige, Polymerisation bei gewöhnlicher Temperatur (Roscoe, H. E.) 921. — Leuchtkraft (Frankland, P. F.) 263. 426. — Zersetzung und Bildung bei hoher Temperatur (Armstrong u. Miller) 565. — Verbrennung mit Chlor u. Sauerstoff (Schlegel, G.) 104. — schwere, Nachw. in Fetten (Nitsche, F.) 971. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Komansäure aus Chelidonsäure (Haitinger und Lieben) 488.
Komensäure, stickstoffhaltige Abkömmlinge (Mennel, E.) 964.
Kommabacillus, Fäulnisprodukte, Geruch und toxische Wirkungen (Nicati u. Rietsch) 92.
Kondensationen, innere (Rössing, A.) 593.
Konditorwaren, Erkennung fremder Farbstoffe (Strohmer, F.) 171.
Konservierungsmittel (Emmerich u. Sendtner) 444.
Kontraktile Gewebe, chemischer Bau (Krukenberg u. Wagner) 168.
Korksäure, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Kornrade, Nachw. des Samens in Mahlprodukten (Benecke, Fr.) 395.

Kreatine, Bildung (Duvillier, E.) 341.
Kreatinine, Bildung (Duvillier, E.) 341.
Kresol, Thermochem. Untersuch. (Berthelot) 851.
Krutt (Leutner, W.) 172.
Kryolithglas, zur Kenntnis dess. (Weinreb, C.) 696.
Krystalle, wasserhaltige (Groshans, J. A.) 867.
Krystallisationen aus gemischten Lösungen (Herrmann) 291.
Krystallwasser, Bestimm. in organ. Verbindungen (Ostermayer, E.) 603.
Küchengeräte, Glasur (Emmerich u. Sendtner) 444.
Kümmelöl, Verh. zu Brom (Wallach, O.) 804.
Kürbissorten (Ulbricht, R.) 904.
Kuhbutter, Zusammens. (Schmitt, Ch. E.) 144.
Kuhmilch, Eiweifskörper (Dogiel, A.) 793.
Kumis, Zusammens. (Vieth, P.) 332.
Kunstbutter, Untersch. von ächter Butter (Horsley, J.) 634.
Kunstschiefer 496.
Kupfer, elektrolytische Bestimmung (Foote, H. C.) 390. — Fluorverbindungen (Balbiano, L.) 931. — therm. Unters. über die Oxyde dess. (Joannis) 877. — Trennung vom Kadmium (Béhal, A.) 604.
Kupferacetessigester (Collie, J. N.) 99.
Kupferacetylacetessigäther (James, J. W.) 121.
Kupferbenzoylacetessigäther (J. W.) 121.
Kupferbleisteine, elektrolyt. Behandlung (Marchese, E.) 540.
Kupfercarbonat, basisches, Verh. gegen nascierenden Wasserstoff (Hassack, C.) 775.
Kupferchloride, Einw. auf Schwefelmetalle (Raschig, Fr.) 437.
Kupferfluorid (Balbiano, L.) 931.
Kupferfluosilikat (Balbiano, L.) 931.
Kupferlösung nach Fehling (Schmiedeberg) 960.
Kupferoxyd, Zersetzung durch Wärme (Maumené, E. J.) 5.
Kupfersalze, Einw. von Pyrogallol (Cazeneuve und Linossier) 708.
Kupfersulfat, ammoniakalisches (André, G.) 423. — basisches (André, G.) 423. — basisches krystallisiertes (Shenstone, W. H.) 424. 578.
Kupferzinkpaar, Einw. auf organische Körper (Gladstone u. Tribe) 748.
Kyanäthin, Abkömmlinge (v. Meyer, E.; Riess, K.) 139.
Kyanmethäthin (Riess u. E. v. Meyer) 222.
Kyanmethin, Derivate (Keller, P.) 705.

Laboratoire Municipal der Stadt Paris (Martius, A.) 659. — (Kayser, R.) 915.
Lackmoid als Indikator (Traub, M. C.) 279. — (Burkhard, G.) 830.
Lackmus als Indikator (Thomson, R. T.) 886.
Lactobutyrometer (Vieth, P.) 143.
Lactone (Fittig, R.) 83.
Lactonsäure, Umwandlung in Lactone (Erdmann, H.) 450. — siehe auch: Lactonsäuren.
Lactonsäuren (Fittig, R.) 83.
Lactose, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Lävulinsäure, Abkömmlinge (Wolff, L.) 677.
Lanthan, Sulfide dess. (Didier) 578.
Laurocerasin, Vorkommen und Verbreitung (Lehmann, E.) 570.
Lauronolsäure (Woringer, L.) 187.
Leberthran, Prüfung (Hager, H.) 148.
Legierung von Aluminium, Kupfer und Phosphor (Shaw, Th.) 848. — siehe auch: Legierungen.
Legierungen, silberähnliche 192.
Leichen, Konservierung und Einbalsamierung (Sauter, A.) 700.
Leichenalkaloide, Unters. (Schuchardt, P.) 103.
Leichenwachs (Zillner, E.) 142. 441.
Leinöl, Bleichen 912. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Leitungswasser, Berliner (Wolffhügel, G.) 755.
Lepidin, Derivate (Arzruni u. Traube) 413.
Lepidinsulfosäure (Weidel u. Hazura) 102.
Leucelne (Schulze, Barbieri und Bosshard) 58.
Leuchtgas, Apparat zur Erzeugung aus Benzol (Theegarten, A.) 98. — Darst. aus mit Kalk versetzter Kohle 111.
Leucin aus Eiweifs (Schulze, Barbieri und Bosshard) 59. — Verh. zum Phosphoroxychlorid (Grimaux, E.) 103. — Vork. in der Rübenmelasse (v. Lippmann, E. O.) 307.
Leukomaïne, die davon derivierenden Alkaloide (Gautier, A.) 306.
Licht, chem. Wirk. (Olivier, L.) 161. — (Vogel, A.) 756. — (Eder, J. M.) 801. — Einfl. auf die chemischen Reaktionen (Amato, D.) 868.
Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen (Kanonnikoff, J.) 737.
Lichtpausverfahren (Shaweross, H. J.) 668.
Lichtstrahlen, Gang durch Glasröhren, die mit Flüssigkeit gefüllt sind (Déchant, J.) 129.
Linoleum (Slobeck) 365.
Liqueure, Erkennung fremder Farbstoffe (Strohmer, F.) 171. — Nachw. von Farbstoffen (Strohmer, F.) 171.
Liquid foot (Stutzer, A.) 414.
Liquidambar, Anw. an Stelle von Canadabalsam (Van Heurck, H.) 231.
Liquor Ferri sesquichlorati (Poleck, Th.) 93.
Liquor Ferri sulfurici oxydati (Poleck, Th.) 93.
Liquor Plumbi subacetici (Poleck, Th.) 93.
Liquor thioticus s. sulfuratus (Hager, H.) 923.
Lithium, spektroskopische Bestimm. (Bell, L.) 659.
Lithiumcarbonat, Löslichkeit (Salzer, Th.) 673.
Lithiumsulfat, Lösungswärme (Pickering, S. U.) 51. 219.

Lösung, Gesetze ders. (Le Chatelier, H.) 131. — siehe auch Lösungen.
Lösungen, gesättigte, Dichte (Andreä, J. L.) 162. — wässerige, Gleichgewichtsverhältnisse (Thomsen, Th.) 868. siehe auch: Kupferlösung.
Lohe, gebrauchte, Unters. (Musset, Fr.) 238.
Luft, atmosphär., Gebrauch als Kältemittel (v. Wroblewski, S.) 418. — in Hörsälen (Schuschny, H.; v. Fodor, J.) 508. — Kohlensäuregehalt in einem Tunnelbau (Hesse, W.) 34. — Nachw. von Salpetersäure (Grandval u. Lajoux) 694. — Verbesserung in Wohnräumen (Wolpert) 144. — Zusammensetzung in hohen Regionen (Jeserich) 805.
Luftbäder zum Trocknen im Luftstrome (Anschütz und Kekulé) 561.
Luftfeuchtigkeit, jährlicher Gang in Norddeutschland (Meyer, H.) 657.
Luftpumpenregulator (v. Klobukow, N.) 769.
Lupinenarten, Alkaloidgehalt (Hiller, E.) 309.
Lupinensorten (Flechsig, E.) 904.
Lupinidin, Verh. zu Äthyljodid (Baumert, G.) 188.

Macisöl, Verh. zu Brom (Wallach, O.) 304.
Mageninhalt, Nachweis freier Säuren (Uffelmann, J.) 393.
Magenverdauung, Einfl. des Alkohols und der Salicylsäure (Schütz, E.) 843.
Magnesiaindustrie (Schlösing, Th.) 716.
Magnesium, Nachw. im Ammoniakniederschlag (Bloxam, Ch. L.) 942.
Magnesiumarseniat, neues, krystallisiertes (de Schulten, A.) 324.
Magnesiumcalciumcarbonat, (Gautier) 687.
Magnesiumcarbonat, Auflösung durch Kohlensäure (Engel, R.) 198. — neues neutrales (Engel, R.) 919. — Verb. mit Kaliumdicarbonat (Engel, R.) 933.
Magnesiumfackeln (Chemische Fabrik, vormals E. Schering) 655.
Magnesiumhydrat, künstl., Darst. (de Schulten, A.) 687.
Magnesiumhydrocarbonat, Bildung (Engel, R.) 324.
Magnesiumkaliumdicarbonat (Engel, R.) 476.
Magnesiumphosphat, neues krystallisiertes (de Schulten, A.) 324.
Magnesiumsulfat, Einw. von Eisenoxyd (Scheurer-Kestner, A.) 5. — Lösungswärme (Pickering, S. U.) 115.
Mais, Wachstumsverhältnisse (Leplay, H.) 65.
Maiskolben, entkörnte, als Futter (Sestini u. Dicocco) 553.
Maissorten (Flechsig, E.) 904.
Maleïnsäureäther, Einw. von Natriumalkoholat (Purdie) 870.
Malerei der Alten (Donner, O.) 896.
Malonamid (Henry, L.) 382.
Malonsäure, Löslichkeit (Henry, L.) 117. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Malz, stickstoffhaltige Bestandteile (Aubry, L.) 43.
Malzextrakt, Analyse (Jungk, J. F. C) 237.
Mamona (Krieger, C.) 940.
Manaca, chem. Unters. (Lenardson, R.) 11.
Mandelsäure, Derivate (Beyer, C.) 751. — thermochem. Unters. (Berthelot) 853.
Mangan, Bestimm. (Diehl) 713. — Bestimm. in Spiegeleisen, Ferromanganen und Erzen (Kalmann und Smolka) 235. — Fällung mit Brom (Holthof, C.) 67. — kolorimetr. Bestimm. (Osmond) 234. — mafsanal. Bestimm. (Schlagdenhauffen) 146. — mafsanalytische Bestimm. mittels Kaliumchlorat (Hampe, W.) 714. — Nachw. im Ammoniakniederschlag (Bloxam, Ch. L.) 942. — Oxyde dess. (Rammelsberg, C.) 299.
Mangangranat, Darst. (Gorgeu, A.) 539.
Manganhydrat, Einw. von Zinksulfit und Chromsulfit, (Scurati-Manzoni, G.) 931.
Manganidcyankalium (Christensen, O. T.) 297.
Manganite der alkalischen Erden, Darst. (Rousseau, G.) 674.
Manganmetall, reines (Diehl, W.) 931.
Manganoammoniumchromat (Hensgen, C.) 859.
Manganochromat, Doppelsalze (Hensgen, C.) 859.
Manganocyankalium, (Christensen, O. T.) 297.
Manganokaliumchromat (Hensgen, C.) 859.
Manganoxydul, Verb. mit Chromsäure (Hensgen, C.) 859.
Manganstahl (Gautier, F.) 208.
Mannit, Reduktion (Wassermann und Le Bel) 609. — Reduktion durch Ameisensäure (Fauconnier, Ad.) 340. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Mannitbleinitrat (Smolka, A.) 426.
Mannitgruppe, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Meat juice (Stutzer, A.) 414.
Mehl des Budapester Kleinhandels (Schuschny, H.) 71. — Nachw. von Samen der Kornrade darin (Benecke, Fr.) 395. — Unters. (Kayser, R.) 152. — (Balland, 246. — (Emmerich und Sendtner) 444. — siehe auch: Mehle.
Mehle, alte, Vork. von Alkaloiden (Belland) 937.
Mekonsäure, Einw. von Fünffachchlorphosphor (Hilsebein, E.) 964. — Neutralisationswärme (Berthelot) 851.
Melanurensäure (Strigler, M.) 879.
Melasse, Entzuckerung (Daix und Possoz) 867. — Unters. (Leplay, M.) 925.
Melilotsäure (Fittig; Hochstetter, H.) 84. — und deren Anhydride (Fittig; Hochstetter) 84.
Melitose, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Mellithsäure, Elektrolyse (Bartoli u. Papasogli) 23. — Neutralisationswärme (Berthelot) 850.
Menaccanit (Smith, E. F.) 539.
Mentholstifte (Leuken) 176.
Mesitylendibromid, Verseifung (Colson, A.) 7.

Mesityloxyd, Kondensation mit Amiden (Canzoneri und Spica) 901. — Verbrennungswärme (Luginin, W.) 132.
Messing, Ätzlösung (Kayser, R.) 368. — schmiedbares 336.
Metalle, Preise ders. 494.
Metallgegenstände, Reinigen mittels Säuren (Symonds und Mouchet) 73.
Metalloberflächen, Schutz 415.
Metalloxyde, Polymerie (Henry, L.) 855.
Metallplattierung, wasserbeständige, dauerhafte, galvanische (Schaag, A.) 909.
Metallputzseife für Bronze, Messing und Silberwaren 319.
Metanitrobenzaldiacetonamin (Antrick, O.) 301.
Metaphosphorsäure, physiol. Wirk. (Schulz, H.) 249.
Meteoreisen von Coahuila in Mexiko (Lupton, N. T.) 279. — von Lenarto (Williams, G.) 298. — von Michita County, Texas (Mallet, J. W.) 94.
Meteorit, neuer (Eastman, J. R.) 94.
Meth 813.
Methämoglobin (Jäderholm, A.) 143.
Methan als Anäthetikum (Regnauld u. Villejean) 538.
Methoxylpyridin (Haitinger und Lieben) 488.
Methoxynikotinsäure (v. Pechmann u. Welsh) 185.
Methyläthylacetessigäther (James, J. W.) 121.
α-Methyläthylpyridin (Weidel und Pick) 119.
Methylalkohol, Trennung und Bestimm. bei Gegenwart von Aethylalkohol (Poncy, C. de) 148.
Methylallylacetessigäther (James, J. W.) 121.
α-Methylalphaanilidobernsteinsäure, Synthese (Schiller-Wechsler, M.) 809.
Methylamide der Schwefelsäure, Einw. von Salpetersäure (Gräbe und Schmalzigaug) 384.
Methylammonchelidonsäure (Haitinger und Lieben) 488.
Methylbenzole, substituierte (Colson, A.) 963.
Methylcarbylamin (Calmels, G.) 5.
Methylenbromjodid (Henry, L.) 808.
Methylenchlorjodid (Sakurai, J.) 275.
Methylenchlorobromid (Henry, L.) 808.
Methylenderivate (Henry, L.) 808.
Methylenjodid, Einw. von phenylsulfinsaurem Natrium (Michael und Palmer) 141.
Methylenjodphenylsulfon (Michael u. Palmer) 141.
Methylharnsäure, künstliche (Horbaczewski, J.) 647.
Methylhomohydrocinchoninsäure (Weidel u. Hazura) 102.
Methylindazol (Fischer u. Tafel) 268.
p-Methylisatosäure, Derivate (Panaotovic, W.) 227.
Methyljodid, Einw. auf Knallsilber (Calmels, G.) 5.
Methylorange als Indikator (Thomson, R. T.) 386.
Methyloxypyridin (Haitinger u. Lieben) 488.
Methyloxypyridinmethyliumverbindungen (Haitinger u. Lieben) 488.
Methylparaoxybenzoesäure, thermochem. Unters. (Berthelot) 853.
Methylparaoxybenzylalkohol, thermochem. Unters. (Berthelot) 854.
Methylphenylhydrazinphenylglyoxylsäure (Elbers, A.) 270.
Methylphenylsulfon (Michael und Palmer) 141.
Methylphenyltaurin (James, J. W.) 380.
Methylphtalpseudocumidamid (Fröhlich, E.) 520.
Methylpiperidin (Weidel u. Hazura) 102.
α-Methylpropylbetaoxybuttersäure, Verh. beim Erhitzen (Jones, E. J.) 86.
Methylpropylketon (Chancel, G.) 53.
Methylpyridon (Haitinger und Lieben) 488.
Methylsulfonamid (Mc. Gowan, G.) 179.
Methylsulfonanilid (Mc. Gowan, G.) 179.
Methylsulfonchlorid (Mc. Gowan, G.) 179.
Methylsulfonsäure, Abkömmlinge (Mc. Gowan, G.) 179.
Methyltetrahydrocinchoninsäure (Weidel u. Hazura) 101.
Methylthiophen aus Brenzweinsäure (Erdmann) 788.
Methyluracil (Behrend, R.) 679.
Migränestifte (Leuken) 176.
Mikroben, Einfl. des Sonnenlichts auf die Vitalität (Duclaux, E.) 794. — welche sich in den Filtern der Zuckerfabriken und Raffinerien entwickeln (Teixeira-Mendes) 505.
Mikrobenkeime, Einfl. des Sonnenlichts auf die Lebenskraft ders. (Duclaux, E.) 166. — Lebensfähigkeit (Duclaux, E.) 200. 533.
Mikroeudiometrie (Timiriazeff, C.) 330.
Mikroorganismen, Beziehungen zu chemischen Zersetzungen (Frankland) 202. 401. — der Luft hoher Gegenden (v. Freudenreich, E.) 199. — Oxydationen und Reduktionen im Boden (Müntz, A.) 684.
Mikrozymen, Ursprung in der Luft (Béchamp, A.) 166.
Milch einzelner Kühe und Ziegen verschiedener Rassen (Vieth, P.) 756. — Eiweifskörper ders. (Pfeiffer, E.) 70. — Entrahmung durch Zentrifugen (Siewert, M.) 91. — in Budapest (Fuchs und Pechy; v. Fodor, J.) 170. — Konstitution (Schischkoff, L.) 906. — Prüfung (Vieth, P.) 143. — Unters. (v. Fodor, J.) 70. — (Emmerich und Sendtner) 444. — (Liebermann, L.) 69. 605.
Milchanalysen, vergleichende (Mayer, A.) 149.
Milchasche, Reaktionen auf Pflanzenfarben (Vieth) 309.
Milchfett, Bestimm. (Liebermann, L.) 69. — (Wolff. C. H., Geissler, E.) 237. — (Wolff, C. H.) 237.

Milchkontrolle (Kaiserliches Gesundheitsamt) 937.
Milchwirtschaft, der Zentrifugenbetrieb (Fleischmann und Berendes) 413.
Milchzucker, Bestimm. in der Milch (Wiley, H. W.) 283. — Bestimm. in Gemengen (Stokes und Bodmer) 522. — Bestimm. (Schmöger, M.) 971. — Einw. von Bleiacetat (Rubner, M.) 121. — Unters. (Kent u. Tollens) 184. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Milchzuckerindustrie (Merz) 143.
Mineralien, brasilianische (Derby, O. A.) 278. — künstliche, Darst. mit Hilfe der Metallchloride (Gorgeu, A.) 539. — von Kangerdluarsuk (Lorenzen) 203.
Mineralkohlenproduktion Österreich-Ungarns i. J. 1874 bis 1883. 396.
Mineralöl, Unters. (Schädler, C.) 972. — siehe auch: Mineralöle.
Mineralöle, Nachw. der fetten Öle (Lux, J., Fr.) 967.
Mineralogische Notizen (Hidden, W. E.) 278.
Mineralwässer, ungarische, Unters. (Tury, A.; v. Fodor, J.) 171.
Mohnöl, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Moleküle, neue Methode zur Bestimm. der Gröfse (Exner, Fr.) 470.
Molekulargewichte und Temperaturskala (Berthelot) 260.
Molekularsphäre (Bachmeyer, W.) 209.
Molekularstruktur (Bachmeyer, W.) 209. — der Kohlenstoffverbindungen (Hartley, W. N.) 469. — Zusammenhang mit den Lichtabsorptionserscheinungen (v. Klobukow, N.) 802.
Molekularvolum (Sperber, J.) 1. 33; (Lossen, W.) 817.
Molybdän, zur Kenntnis (Bärwald, C.) 424.
Monobromäthylisindazolessigsäure (Fischer und Tafel) 269.
Monobromcumaron (Fittig, Ebert) 84.
Morin (Benedikt und Hazura) 102.
Morphin, Bestimm. im Opium (Wainwright, J. H.) 412; (Flückiger, F. A.) 523. — Nachw. im Harn (Notta und Lugan) 967.
Morphinsalz, Prüfung auf Beimengungen (Lalien) 389.
Moste, Unters. auf Zucker und Säure (Schmidt, E.) 154.
Mostgärung, Verlauf unter verschiedenen ungünstigen Bedingungen (Barth, M.) 398. 429. 445.
Muscarine, künstliche, Wirkungen (Böhm, R.) 251.
Muskel, anorgan. Bestandteile (Bunge, G.) 90.
Mutterkorn, Bestandteile und Wirkungen (Kobert, R.) 66. — Prüf. (Koster) 320.
Mycorrhiza der Bäume (Frank, B.) 826.
Myristinsäure, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Myrobalanen, Gerbstoffe (Fridolin, A.) 63.
Nachflufsbürette für reduzierbare und Gummi zerstörende Titerflüssigkeiten (Gawalovski, A.) 458.
Nährgelatine, alkaloidähnliche Substanz darin (Pouchet, A. G.) 755.
Nährstoffe, Resorption und Assimilation (Hofmeister, F.) 247. — Wärmewerte (Stohmann, F.) 25.
Nahrungsmittel, die durch Magensaft unlöslich bleibenden stickstoffhaltigen Substanzen (Stutzer, A.) 403. — konservierte, Verfälschung (Carles, P.) 540. — Verkehr (Pistor) 92. — siehe auch: Nahrungsstoffe.
Nahrungsstoffe, Kraftvorräte ders. (Danilewsky, B.) 538. — siehe auch: Nahrungsmittel.
Naphtaleosin (Terrisse A.) 184.
Naphtalfluoresceïn (Terrisse, A.) 184.
Naphtalin, Konstitution der Haloidderivate (Meldola, R.) 614. 779. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513. — Verh. zum Aluminiumchlorid (Friedel und Crafts) 273.
Naphtochinon, Derivate (Korn, O.) 791.
Naphtol als Reagens auf freies Chlor und Brom (Hager, H.) 692. — als Reagens auf Salpetersäure u. Salpetrigsäure (Hager, H.) 693. — thermochem. Unters. (Berthelot) 852.
α-Naphtol, Synthese (Fittig u. Erdmann) 305.
Naphtolazobenzol, Derivate (Margary, L.) 947.
Naphtolgrün, Darst. (Frankfurter Anilinfabrik von Gans & Co.) 74.
β-Naphtylaminmonosulfosäure, Darst. (Dahl & Co.) 848.
Naphtylcyanid, Verseifung (Leone, T.) 947.
Natrium, Sulfite und Disulfite (de Forcrand) 135. — Unterschwefligsaures, Einwirkung auf Metallsalze (Jochum, P.) 642.
Natrium bicarbonicum, Prüfung (Beckurts, H.) 106.
Natriumbromid, Reaktion und Untersch. (Hager, H.) 315.
Natriumchlorid, Reaktion und Untersch. (Hager, H.) 315.
Natriumdithionit und Natriumpentasulfid, Einw. von Bleihydroxyd und Silberoxyd (Geuther, A.) 135.
Natriumfulminat (Ehrenberg, A.) 948.
Natriumhydrosulfid, Darst. (Scurati-Manzoni, G.) 919.
Natriumjodid, Reaktion und Untersch. (Hager, H.) 315.
Natriummethylat, therm. Unters. (de Forcrand) 551.
Natriummonosulfid, Darst. (Damoiseau, A.) 36.
Natriumnitrat, Löslichkeit gewisser Salze in schmelzendem (Guthrie, F. B.) 135.
Natriumnitrit, therapeutische Wirkung (Fuchs, P.) 11.
Natriumorthovanadate (Baker, H.) 425. 675.
Natriumpentasulfid und Natriumdithionit, Einw. von Bleihydroxyd und Silberoxyd (Geuther, A.) 135.

Natriumsulfat, isomere Modifikation (Pickering, S. U.) 135.
Naturhonig, rechtsdrehender (Amthor, C.) 504.
Nebennierenchromogene, farbige Derivate Krukenberg, C. Fr. W.) 842.
Nematoden, Entwicklung in Frankreich (Girard, A.) 154.
Neurin, Wirk. (Cervello) 829.
Neusilber, Analyse (Moore, Th.) 759.
Nickel, dehnbares, Anwendung in chem. Laboratorien (Stolba, F.) 800. — Nachw. im Ammoniakniederschlag (Bloxam, Ch. L.) 942.
Niederschläge, Abscheidung durch Äther (Zulkowsky, K.) 261.
Nierenphysiologie (Dreser, H.) 168.
Niob, Trennung von Titan und Zirkon (Demarçay, E.) 283.
Nitramine, welche von den Dialkyltoluidinen derivieren (Van Romburgh, P.) 385.
Nitrate, basische und ammoniakalische (André, G.) 244. — Nachw. (Hager, H.) 586.
Nitrifikation (Warington, R.) 167. — durch Mikroorganismen im Boden (Müntz, A.) 684. — in den Tropen (Müntz u. Marcano) 682.
Nitrile, geschlorte, Flüchtigkeit (Henry, L.) 553.
Nitrite, Einw. von Phosphoroxychlorid (Divers, E.) 323. 419. — Nachw. (Hager, H.) 586.
Nitroaminbasen, aromatische, Darst. (Levinstein, J.) 668.
Nitroazobenzol (Janowsky, J. V.) 326.
Nitroazobenzolnitrosäure (Janowsky, J. V.) 326. 749.
Nitrobenzaldehyd (Meyer, R.) 518.
Nitrobenzaldiacetonamin (Antrick, O.) 301.
Nitrobenzalmalonsäure (Stuart, C. M.) 185.
Nitrobenzalmalonsäuren (Stuart, C. M.) 343.
Nitrobenzonitril (Meyer, R.) 518.
Nitrobenzylalkohol (Borgmann, O.) 457.
Nitrobenzylamin (Borgmann, O.) 456.
Nitrobenzylchlorid (Borgmann, O.) 457.
Nitrobenzyldimethylamin (Borgmann, O.) 457.
Nitrobenzylphenylamin (Borgmann, O.) 457.
Nitrocellulose, Zusammensetzung und chemisches Verhalten (Guignet, Ch. Er.) 874.
Nitrodimethylamin, Reduktion (Franchimont, A. P. N.) 381.
Nitroglycerin (Poleck, Th.) 93.
Nitrohydratropasäure (Trinius, P.) 266.
m-Nitromandelsäure (Beyer, C.) 751.
Nitrometer, neue oder wenig bekannte Anwendungen (Allen, V. W.) 520. — Anwendungen (Lunge, G.) 690.
Nitromethan (Pfungst, A.) 947.
Nitroparadiazobenzol (Meyer, R.) 518.
Nitrophenole, bromierte, Benzyläther (Roll und Hölz) 787.
p-Nitrophenylalphanitrobetamilchsäureäther (Friedländer und Mähly) 728.
Nitrophenylessigsäure (Borgmann, O.) 456.
Nitrophenylnitrosoessigsäure (Meyer, R.) 518.
Nitroprussiate (Etard und Bémont) 82.
Nitroprussidnatrium (Etard und Bémont) 82.
Nitropseudocumenolsalpetersäureäther (Auwers, K.) 883.
Nitrosometylorthonitrobenzol (Meyer, R.) 518.
Nitrosulfat (Divers und Haga) 296. — siehe auch: Nitrosulfate.
Nitrosulfate, Umwandl. in Hyponitrite und und Sulfide (Divers und Haga) 296.
Nitrotoluidin, neues (Lellmann u. Würthner) 480. — siehe auch: Nitrotoluidine.
Nitrotoluidine, Verh. gegen reduzierende Subst. (Gräff, E.) 726.
Nitrouracilcarbonsäure (Behrend, R.) 681.
Nitrozimmtsäure, Nitrierung (Friedländer u. Mähly) 728. — (Friedländer und Lazarus) 778.
Njimo (Krieger, C.) 940.
Normallichtquellen, spektrographische Untersuch. (Eder. J. M.) 658.
Nucleïn der Weinkerne (Amthor, C.) 363.
Nuphar luteum, Gerbstoff (Fridolin, A.) 62.
Nymphaea alba, Gerbstoff (Fridolin, A.) 62.
Nymphaea odora, Gerbstoff (Fridolin, A.) 62.

Objekttisch, heiz- u. drehbarer (Schulze, R.) 929.
Objektträger, durchbohrte (Krause, W.) 229.
Öle, ätherische, Auflösen 16. — quantit. Bestim. (Levallois, A.) 68. — fette, ostasiatische (Davies, Holmes) 508. — Prüfung (Moore, R. W.) 523.
Ölfarbenanstrich auf Cementverputz 975.
Ölsäure, Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (Saytzeff, A.) 808.
Oenanthdiacetonamin (Antrick, O.) 300.
Ofenkacheln, Rotglasieren 543.
Olivenöl, Gewinnung u. Verwertung (v. Jobst, J.) 399. — Nachweis einer Verfälschung (Audoynaud, A.) 954. — Prüfung, 702. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513. — Verfälschung 447.
Opionin (Hesse, O.) 615.
Opionylsäure (Hesse, O.) 616.
Opium, Bestim. des Morphins (Wainwright, J. H.) 412.
Orcin, Neutralisationswärme (Berthelot und Werner) 261. — therm. Unters. (Berthelot und Werner) 292.
Organische Verbindungen, gemischte (Henry, L.) 920.
Organismen, welche die Zymasen bilden (Béchamp, A.) 201.
Orseilleextrakt, Nachw. des Säurefuchsins (Kertesz, A.) 463.
Orthocumarsäure, Verh. gegen Bromwasserstoff und Brom (Fittig; Ebert) 84.
Orthophosphorsäure, physiol. Wirk. (Schulz, H.) 249.
Osmosewasser, Dungwert (Gawalowski, A.) 535.
Oxäthyläthylen (Henry, L.) 427.
Oxaladipingruppe, Amide ders. (Henry, L.) 382.
Oxaläther, Einw. von Zinkäthyl (Green, A. G.) 327.

Oxalamid (Henry, L.) 382.
Oxalatentwickler für Gelatineplatten (Lord, H. W.) 668.
Oxalsäure in der Vegetation (Berthelot und André) 709. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513. — Verh. zu Chinin, bei Gegenwart von Cinchonidin (de Vrij, J. E.) 607.
Oxalsäurereihe, Löslichkeit d. Verbb. (Henry, L.) 117. — Schmelzbarkeit in ders. (Henry, L.) 137.
Oximidoätherbernsteinsäure (Ebert, H.) 677. 678.
Oximidopropionsäureäther (Ebert, H.) 677.
Oxybenzaldehyd (Auwers, K.) 882.
p-Oxybenzaldehydmethyläther, thermochem. Unters. (Berthelot) 854.
m-Oxybenzoesäure, therm. Unters. (Berthelot und Werner) 724.
p-Oxybenzoesäure, therm. Unters. (Berthelot und Werner) 723.
Oxybenzoesäuren, Neutralisationswärme (Berthelot und Werner) 562.
Oxybenzoldiacetonamin (Antrick, O.) 301.
Oxybenzylidenphenylhydrazin (Rössing, A.) 595.
Oxybuttersäure, linksdrehende (Külz, R.) 85.
Oxychinhydron (Barth u. Schreder) 53.
Oxychinizinderivate, Darst. (Farbwerke, vormals Meister, Lucius u. Brüning) 747.
Oxychinolinderivate, Darst. (Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning) 747.
Oxychloride, metallische, therm. Untersuch. (André, G.) 132.
Oxycitraconsäure (Scherks, E.) 265.
Oxydibrombenzylidenphenylhydrazin (Rössing, A.) 595.
Oxyhydratropasäure (Trinius, P.) 267.
Oxyhydrochinon (Barth und Schreder) 53.
Oxyhydrocollidin (Canzoneri und Spica) 901.
Oxyisoamylphosphinsäure (Fosseck, W.) 89.
Oxyisobutylphosphinsäure (Fosseck, W.) 89.
Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure (Bamberger und Hooker) 707.
Oxykobaltiaksalze (Vortmann, G.) 644.
Oxykomazin (Krippendorff, F.) 964.
Oxymaleïnsäure (Scherks, E.) 265.
Oxymethylen (Pratesi, L.) 898.
p-Oxymethyloxyphenylzimmtsäure (Valentini, A.) 946.
o-Oxyphenylschweflige Säure (Serrant, E.) 569. 579.
Oxyphosphinsäuren (Fosseck, W.) 88.
Oxypiperhydronsäure (Weinstein, L.) 185.
Oxypyridin (Haitinger und Lieben) 488. — (Weidel und Blau) 876.
Oxytriselenharnstoff (Verneuil, A.) 119. 504.
Oxyuracil (Behrend, R.) 681.
Oxyvaleriansäure, normale (Menozzi, A.) 921. — Normale, Äthylester und Amid ders. (Neugebauer) 179.
Ozokerit (Smith, F. S.) 94.
Ozon, Bildung bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure (Richarz, F.) 547. — therapeutische Bedeutung (Filipow, M.) 169.
Ozonisierte Luft, Wirkung auf das Gehirn (Binz, C.) 169.

Palmitine (Chittenden und Smith) 221.
Palmitinsäure (Chittenden und Smith) 221. Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Palmitinsäurecetyläther, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 514.
Palmkernmehle, Bestim. des Fettes (v. Willm) 634.
Papaverin, (Goldschmied, G.) 663. 967.
Papaverinsäure (Goldschmied, G.) 664.
Papier, Prüfung (Herzberg, W.) 316. — Undurchdringlich mit Thonseife machen (Krätzer, W. H.) 190.
Parachloraldehyd (Natterer, K.) 812.
Paradifluoryl (Hodgkinson, W. R.) 362.
Paraffine, neue (Sobrahji, Khan B. B.) 51. 220. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Paraglobulin, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Parakresol und Phenol, Schmelz- und Erstarrungspunkte der Mischungen (Lunge, G.) 154.
Patinabildung (Steiner, C. E.) 78,
Pectolit (Smith, E. E.) 538.
Pelletierin (v. Schröder, W.) 103.
Pentaplumbotrinitrat (Smolka, A.) 418.
Pepsin (Sundberg, C.) 404. — Prüfung (Geifsler, E.) 148. — Tierisches und pflanzliches (Schade, O.) 734. 761. — Vork. im Harn (Sahli, W.) 535.
Pepsinmenge, Bestimmung (Schütz, E.) 968.
Pepsinpräparate, Wertbestimmung (Stutzer, A.) 310.
Pepsinverdauung, Verh. des Elastins (Horbaczewski, J.) 843.
Peptongärung (Marcano, V.) 24.
Peptonised beef jelly (Stutzer, A.) 414.
Perseït (Müntz und Marcano) 138.
Perubalsam, Prüfung (André, A.) 761.
Petroleum, Gewinnung (Haupt, G.) 540. — Produktion Amerikas 639. — Prüfung (Uloth) 94. — Prüfung durch fraktionierte Destillation (Schenkel, J.) 29. — Prüfung durch fraktionierte Destillation (Beilstein, F.; Kissling, R.) 286. 288. — Zusammenhang zwischen Leuchtkraft, Siedetemperatur und Entflammungspunkt (Engler, C.) 254.
Petroleumindustrie, russische 108.
Petroleumquellen, neue, in Rufsland 464.
Petrollagerstätten, Entstehung im Elsafs (Andreä, A.) 447.
Pfeffer im Kleinhandel (Schuschny, H.; v. Fodor, J.) 170.
Pfefferpulver, Unters. (Lenz, W.) 70.
Pferdeharn, zur Kenntnis (Salkowski, E.) 402.
Pflanzen, Respiration ders. (Phipson, T. L.) 125. — Respiration (Dehérain und Maquenne; Schlösing) 533. — (Bonnier u. Mangin) 581. — Skelett de:s. (Fremy und Urbain) 128.

Pflanzenfarbstoffe, rote (Terreil) 730.
Pflanzenfette, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Pflanzensaft, Bestimm. der gebundenen Säuren (Vries, H. de) 394. — Säuregehalt (Kraufs, G.) 8.
Pflanzensamen, keimfähige, Wirk. der Blausäure (Schär, E.) 826. — vergleichende Untersuchung (Schulze und Flechsig) 755.
Phenacetolin als Indikator (Thomson, R. T.) 386.
Phenacetursäure im Harn (Salkowski, E.) 401.
Phenakit (Hidden, W. E.) 278.
Phenanthrenchinon, Einw. von Zinkäthyl (Green, A. G.) 328.
m-Phenetidin (Wagner, Th.) 786.
Phenol als Reagens für Kohlehydrate (Ihl, A.) 761. — Einw. von Brom (Werner) 260. — krystallisiertes, als Reagens auf Nitrate, Nitrite, Salpetersäure und salpetrige Säure (Hager, H.) 586. — Oxydation mittels Nitrobenzol (Siegfried, M.) 785. — Rotwerden und Verh. bei der Destillation (Hager, H.; Fahlbusch, W.) 120. — Titration mittels Brom (Weinreb und Bondi) 969. — und Parakresol, Schmelz- und Erstarrungspunkte der Mischungen ders. (Lunge, G.) 154. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 514 — siehe auch: Phenole.
Phenole, Einw. von Wasserstoffsuperoxyd (Martinon) 223. — gebromte, therm. Unters. (Werner, E.) 181. — hochsiedende, in Steinkohlen (Schulze, K. E.) 184. — mehratomige, Neutralisationswärme (Berthelot und Werner) 261. — mehratomige, Bromsubstitutionen (Berthelot und Werner) 292. — mit gemischter Funktion, Einw. der Alkalien (Berthelot) 804. — mit komplexer Funktion, thermochem. Unters. (Berthelot) 852. — thermochem. Unters. (Berthelot) 851.
Phenolfarbstoff, Liebermann'scher (Lehmann und Petri) 483.
Phenolphtaleïn als Indikator (Thomson, R. T.) 386. — Anw. in der Maßanalyse (Léger, E.) 458. — Verfälschung (Guyot, P.) 830.
Phenolwasserstoff, Substition durch Brom (Werner, E.) 260.
Phenolzink gegen Fäulnis und Schwamm (Busse) 671.
Phenoxynikotinsäure (v. Pechmann und Welsh) 185.
Phenyl, cyansaures (Gumpert, Fr.) 224. — Isocyansaures (Gumpert, Fr.) 936.
Phenylacridin (Fischer und Körner) 55.
Phenyläthylsulfon (Michael und Palmer) 648.
Phenylalphaanilidocrotonsäure (Peine, G.) 486.
Phenylalphaanilidocrotonsäureamid (Peine, G.) 486.
Phenylalphaanilincrotonsäurenitril (Peine, G.) 486.
Phenylalphaoxycrotonsäure (Peine, G.) 486.
Phenylalphaoxycrotonsäurenitril (Peine, G.) 486.
Phenylamidopropionsäure aus Eiweifs (Schulze, Barbieri und Bosshard) 59.
Phenylammonchelidonsäure (Haitinger und Lieben) 488.
Phenylangelikasäure, Bildung (Slocum, Fr. L.) 225.
Phenylcrotonsäuren, Einw. von Schwefelsäure (Erdmann, H.) 271.
Phenylcumarin, Sulfonsäuren dess. (Curatolo, T.) 947.
p-Phenylendiamin, Krystallographie (Hintze, C.) 299.
Phenylessigsäure, zur Kenntnis (Meyer, R.) 516.
Phenylester, Einw. von Natriummerkaptid (Seifert, R.) 837.
Phenylhydrazidoessigsäure (Elbers, A.) 271.
Phenylhydrazidophenylessigsäure (Elbers, A.) 270.
Phenylhydrazin, käufliches (v. Meyer, E.) 936. — Wirkung auf den Organismus (Hoppe-Seyler, G.) 91.
Phenylhydrazinglyoxylsäure (Elbers, A.) 270.
Phenylhydrazinmesoxalsäure (Elbers, A.) 271.
Phenylhydrazinphenylglyoxylsäure (Elbers, A.) 270.
Phenylisocrotonsäure (Erdmann, H.) 272.
Phenylmetacrylsäure (Erdmann, H.) 271. — Bildung (Slocum, Fr. L.) 225.
Phenylmilchsäure (Perkin, W. H.) 227.
Phenyloxypivalinsäure, Derivate (Ott, Ph.) 225.
Phenylparaconsäure (Erdmann, H.) 450.
Phenylparamid (Hötte, B.) 964.
o-Phenylschweflige Säure (Serrant, E.) 579.
Phenylsulfoharnstoff, Einw. von Chlorkohlensäureäther (Seidel, M.) 945.
Phenylsulfonessigäther, Eigensch. (Michael und Palmer) 648.
Phenyltaurin (James, J. W.) 380.
Phenyltaurocyamin (James, J. W.) 380.
Phenylzimmtsäure, Derivate (Cabella, A. G.) 946.
Phloretinsäure, künstl. Bildung (Trinius, P.) 266.
Phloroglucin, Chlor- und Bromderivate (Hazura und Benedikt) 964. — Chlorierung (Shenstone, W. H.) 428. — (Webster, Ch. S. W.) 583. — Neutralisationswärme (Berthelot u. Werner) 262. — therm. Unters. (Berthelot u. Werner) 293.
Phloroglucinderivate (Albrecht, K.) 455.
Phloroglucinmonocarbonsäure (Albrecht, K.) 456.
Phosphate (Ladureau, A.) 711. — Untersuch. (Grandeau, H.) 421. — Ursprung (Dieulafait) 907.
Phosphatguanos (Niederstadt, B.) 828.
Phosphor, Atomgewicht (Van der Plaats, J. D.) 137. — Bestim. in Pillen (Frasee, F. H.) 845. — roter, Einw. von Schwefel (Isambert, F.) 436.
Phosphorbromfluorid (Moissan, H.) 501.

Phosphorintoxikation, Fettbildung und Fetttransport (Leo, H.) 557.
Phosphorreaktion, Einw. der Fette und Fettsäuren (Seubert, Jeserich) 844.
Phosphorsäure, Bestimmung (Glaser, C.) 387. — Bestimmung durch Molybdänfällung (Meineke) 522. — Bestim. in Düngephosphaten (Aubin, E.) 600. — Bestimm. in Dünger (Wells, J. S.) 282. — Bestim. in Eisenerzen (Bernhard, W.) 145. — Bestimm. in Produkten des Handels (Joulie, H.) 845. — bodenlösliche (Thomson, A.) 713. — Darstell. aus Phosphor (Ziegeler, G. A.) 741. — krystallis. Hydrat ders. (Joly, A.) 196. — maßanalyt. Bestimm. (Bongartz, J.) 106. — physiolog. Wirk. (Schulz, H.) 249. — Sättigung durch Basen (Joly, A.) 133. 501. — Verwertung beim Thomasstahlprozeß (Blum) 576. — zurückgegangene, Bestimm. im Dicalciumphosphat (Mohr, C.) 105. — zurückgegangene, Bestimm. (Petermann; Glaser) 387.
o-Phosphorsäureanilid (Michaelis u. v. Soden) 727.
Phosphorsauerstoffverbindungen, Giftigkeit (Schulz, H.) 249.
Phosphorsellanilid (Schiff, H.) 344.
Phosphorsellinsäure (Schiff, H.) 343.
Phosphortrifluorid, Darst. und therm. Untersuch. (Moissan, H.); Berthelot) 196. — Einw. des Induktionsfunken (Moissan, H.) 34.
Phosphorvergiftung (Eiseck, E.) 444.
Phosphorwasserstoff, Brechungsexponent (Bleekrode, L.) 417. — Einw. auf Metallsalzlösungen (Kulisch, P.) 805. — flüssiger, Zersetzung (Amato, D.) 868.
Phtalate, Bildungswärme (Colson) 725.
Phtalbenzoparatoluid (Fröhlich, E.) 520.
Phtalbenzopseudocumid (Fröhlich, E.) 519.
Phtalimide, aromat., Benzoylierung (Fröhlich, E.) 518.
Phtalmetatoluid (Fröhlich, E.) 520.
Phtalorthotoluid (Fröhlich, E.) 520.
Phtalpseudocumid, Benzylierung (Fröhlich, E.) 518.
Phtalpseudocumidamid (Fröhlich, E.) 520.
Phtalpseudocumidsäure (Fröhlich, E.) 520.
Phtalsäure, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Pikrate, Bildungswärme (Tscheltzow) 770.
Pikrylsulfonsäure (Willgerodt, E.) 785.
Pilocarpin, Alkylderivate (Chastaing) 788. — basischer Begleiter in den Jaborandiblättern (Harnack, E.) 628. — Darstell. (Bender, C. J.) 188. — Einw. von Chlor und Jod (Chastaing) 625.
Pilze, Reservestoffe ders. (Errera, E.) 753.
Pimarsäure (Perrenoud) 886.
Pimelinsäure, Löslichkeit (Henry, L.) 117.
Pineytalg (v. Höhnel und Wolfbauer) 762.
Pinit von Madison (Reese, Ch. L.) 93.
Piperhydrolacton (Weinstein, L.) 185.
Piperinsäure, thermochem. Unters. (Berthelot) 854.
Piperoketonsäure (Weinstein, L.) 185.
Piperonal (Weinstein, L.) 185. — thermochem. Unters. (Berthelot) 854.
Piperonylsäure (Weinstein, L. 185. — thermochem. Unters. (Berthelot) 854.
Platin, Bestimmung in seinen Legierungen mit Gold und Silber (Van Riemsdijk, A. D.) 952. — Platinproduktion Rußlands (Katterfeld, A.) 867.
Platindraht, feiner 882.
Platindruck, photographischer (Needham, C. A.) 156.
Platinoid, neues Metall für Widerstände (Martino) 958.
Poirrierblau als Indikator (Engel und Ville) 758.
Polarimeter (Reichert, C.) 913.
Polarisation, Umkehrung durch kohlensaure Alkalien (Degener, P.) 561.
Polarisationsebene, elektromagnetische Drehung (Koepsel, A.) 913.
Polysolvepräparate (Müller-Jacobs, A.) 365.
Polythionit (Lorenzen) 203.
Pomeranzenschalenöl, Verh. zu Brom (Wallach, O.) 304.
Portlandcement, Prüfung (Fresenius, R. u. W. Fresenius) 190.
Porzellan, Dekoration dess. (Lacroix) 75.
Porzellanguß (Lauth, Ch.) 397.
Propargylentetracarbonsäureäthyläther (Schacherl, G.) 752.
Propenylamidoxim (Nordman, E.) 453.
Propenylphenylamidin (Michael und Wing) 647.
Propionsäure (Lobry de Bruyn, C. A.) 356. — Halogensubstitutionsprodukte (Henry, L.) 178.
Propionylbromid (Lobry de Bruyn, C. A.) 356.
Propionyldicyanid (Lobry de Bruyn, C. A.) 356.
Propylbenzol, normales, Bildung (Wispek und Zuber; Silva, R. D) 568.
Propylenchlorhydrin, Einw. von Zinkäthyl auf das Benzoat dess. (Morley u. Green) 181. 342. — Konstit (Morley und Green) 181. 342.
Propylencyamid (Henry, L.) 328.
Propylenoxyd, Oxydation durch Silberoxyd (Linnemann, E.) 646.
Proteïnsubstanzen, Bestimm. des Schwefels (Hammarsten, O.) 385. — s. a. Eiweißkörper.
Protocatechualdehydmethyläther, thermochem. Unters. (Berthelot) 853.
Protocatechualdehydmethylenäther, thermochem. Unters. (Berthelot) 854.
Protocatechumethylenäthersäure, thermochem Unters. (Berthelot) 854.
Protoplasma, Resistenzgrad (Löw, O.) 245.
Pseudoaconitsäure (Schacherl, G.) 752.
Pseudocumenol (Auwers, K.) 881.
Pseudocumenolmethyläther (Auwers, K.) 882.
Pseudocumidin (Auwers, K.) 881. 884.
Pseudostyrile, alkylierte (Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning) 748.

Ptomaïne (Brieger, L.) 362. — Bildung bei der Cholera (Villiers, A.) 187.
Punicin (Bender, C. J.) 188.
Purpur, Cassius'scher (Debray, H.) 423.
Pyridinabkömmlinge (Weidel und Blau) 875.
Pyridinderivate, Bildung (v. Pechmann und Welsh) 185. 361.
Pyridinmonocarbonsäure (Behrmann, A.) 359.
β-Pyridinmonosulfosäure (Weidel und Blau) 876.
Pyridintricarbonsäure (Böttinger, C.) 748.
β-Pyridintricarbonsäure (Voigt, R.) 342.
Pyridinverbindungen a. Citronensäure (Behrmann und Hofmann) 181.
Pyridon (Haitinger und Lieben) 488.
Pyrit, Verbrennungsgase dess. (Scheurer-Kestner) 41.
Pyrite, explosive, Decrepitation (Blount) 717.
Pyrogallocarbonsäureäthylester (Albrecht, K.) 455.
Pyrogallol, Neutralisationswärme (Berthelot und Werner) 262. — reduzierende Eigenschaften (Cazeneuve und Linossier) 708. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 514. — therm. Unters. (Berthelot u. Werner) 293.
Pyrogallussäurederivate (Albrecht, K.) 455.
Pyropapaverinsäure (Goldschmiedt, G.) 664.
Pyroschwefelsäure, Einw. d. Metalle (Divers und Shimidzu) 661.
Pyrotartronsäure, Löslichkeit (Henry, L.) 117.
Pyroxan, Hornblende (Williams, G. H.) 94.
Pyroxen, Darst. (Gorgeu, A.) 539.
Pyrrol, Synthese aus Steinkohlengas (Williams, G.) 118.

Quarz, blasser, von Nelson Co. (Robertson, R.) 93.
Quarzit, Zerfall dess. (Dana, J. D.) 278.
Quecksilber, Einw. auf den tier. Organismus (Jablonowski, G.) 829. — gediegenes, im Alluvium von Louisiana (Wilkinson, E.) 538. — Verdampfen (Berthelot) 500.
Quecksilberchlorid, Trennung von Silberchlorid (Barnes, J.) 282.
Quecksilberjodid, Löslichkeit in Wasser und Alkohol (Bourgoin, E.) 82.
Quetschhahn, verbesserter (v. Klobukow, N.) 770.
Quinetum, Notizen über dass. (Rehsteiner, C.) 252.

Raffinose, Abscheidung aus den Rübenzuckermelassen (Scheibler, C.) 539. — Zusammens. und Eigensch. (Scheibler, C.) 679. — (Pellet und Piard) 878.
Ranunculaceen, flüchtiger und scharfer Bestandteil (Beckurts, H.) 776.
Raspeln, schärfen 508.
Reagens auf Benzoesäure (Hager, H.) 761.
Reagensflaschen (Gawalovski, A.) 458.
Reagensien für das analytische Laboratorium (Wollny, R.) 689.
Reaktion, Perkin'sche (Fittig, R.) 225. — (Schneegaas, A.) 226.
Redondaphosphate, Verarbeitung (Williams, W. J.) 696.
Refraktometer, Anw. in der Bieranalyse (Skalweit, J.) 27.
Reisstärke, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Resorcin, Hauptsitz dess. im Säugetierkörper (Andeer, J.) 127. — Neutralisationswärme (Berthelot und Werner) 261. — therm. Unters. (Berthelot und Werner) 292. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 514.
Resorcinfarbstoffe (Weselsky und Benedikt) 54.
Respiration der Pflanzen (Dehérain und Maquenne; Schlösing) 533.
Reten (Bamberger und Hooker) 705.
Retenchinon (Bamberger und Hooker) 705.
Retenchinonimid (Bamberger und Hooker) 706.
Retenfluoren (Bamberger und Hooker) 706.
Retenfluorenalkohol (Bamberger u. Hooker) 708.
Retenhydrochinon (Bamberger und Hooker) 706.
Retenketon (Bamberger und Hooker) 705.
Retenylglykolsäure (Bamberger u. Hooker) 706.
Retorten, Thonbeschlag (Mareck, F.) 364.
Rhodanäthyl, Einw. von Chlor (James, J. W.) 181.
Rhodanharne (Bretet, H.) 91.
Rhodiumverbindungen, neue (Vincent, C.) 675.
Rhodonit, Darst. (Gorgeu, A.) 539.
Riemenschmiere (Gintl) 192.
Rieselwasser, Veränderungen u. Wirkungen bei der Berieselung (König, J.) 525.
Rinkit (Lorenzen) 203.
Röstgase der Eisenkiese, Zusammensetzung (Scheurer-Kestner) 283.
Roggensamen, chemische Zusammens. und deren Abhängigkeit vom Boden (Richardson, A.) 330.
Roheisen, Entphosphorung (Höpfner, C. H. W.) 639. — Größte Tagesproduktion 528.
Roheisenproduktion Österreich-Ungarns im Jahre 1874—83. 396.
Rohrzucker, Bestimm. in Gemengen (Stokes und Bodmer) 522. — Darst. aus Stärke (Aubert u. Girard) 927. — Einw. der Bernsteinsäurebakterie (Teixeira-Mendes, J. F.) 531. — Inversion dess. (Moritz, J.) 222. — Inversion durch Säuren (Spohr, J.) 879. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Rohrzuckerfabriken, Reinigung der Abflusswässer (Cohn, Degener u. Märcker) 413.
Romit, neuer Sprengstoff 763.
Rosaniline, violette und blaue (Farbenfabriken vorm. Bayer u. Co.) 925.
Roseokobaltsalze (Jörgensen, S. M.) 244.
Rosolsäure als Indikator (Thomson, R. T.) 386.
Rostschutzverfahren von Bower und Barff (Bach) 334.

Rubidiumchlorid, Wirkung auf den quergestreiften Muskel des Frosches (Harnack und Dietrich) 459.
Rubidiumsalze, physiolog. Wirkung (Richet, Ch.) 907.
Rübenmelasse, Vork. von Leucin und Tyrosin (v. Lippmann, E. O.) 807.
Rübensäfte, optisches Verhalten ders. (Degener, P.) 237.
Rübenschnitzel, zweckmäßigste Konservierung (Liebscher, G.) 42.
Rüböl, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Rutil (Hidden, W. E.) 279.

Saarweine, Analyse (Klinkenberg, W.) 67.
Saccharimeter (Trannin, H.) 229. — für weifses Licht (Dubosque, Th. und A.) 849.
Säuren der Fettsäurereihe, thermochemische Beziehungen zu den Alkoholen (Stohmann, F.) 513. — der Fettsäurereihe, Wärmewert (Stohmann, F.) 513. — Einfl. der Zusammensetzung und Konstitution auf ihre Leitungsfähigkeit (Ostwald, W.) 833. — gegenseitige Verdrängung (Berthelot) 217. — organische, Zersetzung unter dem Einflufs des Sonnenlichtes (Vries, H. de) 219. — Verbindungswärme (Tommasi, D.) 337. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513. — zweibasische, Einw. von Salpetersäure (Franchimont, A. P. N.) 380.
Säurenitrile, zur Kenntnis (Nordmann, E.) 452.
Salbeiöl (Wallach, O.) 304.
Salicin, thermochem. Unters. (Berthelot) 854.
Salicyloxyessigsäure (Rössing, A.) 594.
Salicylsäure, Anw. in der Brautechnik (Vogel, H.) 413. — Bestimm. im Bier (Hilger, Mayrhofer u. Röse) 155. — Darst. (Schmitt, R.) 191. — Einw. von Phosphorpentachlorid (Anschütz, R.) 610. — Nachw. durch Synthese des Gaultheriaöles (Curtman) 954. — Synthese nach Kolbe (Schmitt, R.) 750. — therm. Unters. (Berthelot und Werner) 723. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513. — Verschwinden in Essigbildern 352. — Zusatz zum Bier (Breslauer) 443.
Salicylsäuremethyläther, thermochem. Unters. (Berthelot) 853.
Salpetersäure, Bestimm. nach Schlösing (Kreusler, U.) 175. — Entzündung vegetabilischer Stoffe durch dies. (Haass, R.) 719. — maßanalyt. Bestimm. (Longi, A.) 105.) — Nachw. (Hager, H.) 586. — Nachw. durch Naphtol (Hager, H.) 693. — Nachw. und Bestimmung in der Luft (Grandval und Lajoux) 694. — und Schwefelkohlenstoff, direkte Einw. von Sonnenlicht (Tiffereau) 805.
Salpetrige Säure, Nachw. (Hager, H.) 586.
Salpetrigsäureanhydrid, Existenz im gasförmigen Zustand (Lunge, G.) 474. — 740. — Nichtexistenz im gasförmigen Zustand (Ramsay und Cundall) 933. (Ramsay, W.) 641.
Salze, Bestimmung der Löslichkeit im Wasser bei versch. Temperaturen (Raupenstrauch, G. A.) 850. — chemische Neutralität (Berthelot) 216. — Elektrolyse (Renard, A.) 867. — Lösungswärme (Tilden, W. A.) 772. — Zersetzung durch Wasser (Le Chatelier, H.) 339.
Salzgemische, Löslichkeit (Rüdorff, Fr.) 468.
Salzlösungen, elektrische und thermische Eigenschaften (Moser, J.) 866. — Erstarrungspunkt (Raoult, F. M.) 340. — Gleichgewicht (Nicol, W. W. J.) 659. — Studien in ders. (Bender, C.) 722. — verdünnte, elektrische Leitungsfähigkeit (Bouty, E.) 129.
Salzsäure, Anw. im Marsh'schen Apparat (Beckurts, H.) 29. — käufliche 895.
Salzsäuregas, Absorption (Mareck, Fr.) 259.
Samarium, Darst. und Bestimm. des Atomgewichts (Cleve, P. T.) 244. — Spektrum (Lecoq de Boisbaudran) 244.
Satinpapier, Herst. 813.
Sauerstoff, Absorption durch Pflanzen (Deherain u. Maquenne; Schlösing) 533. — Aufnahme dess. bei erhöhtem Prozentgehalt in der Luft (Lukjanow, S.) 10. — Bestimm. im Stahl (Troilius) 234. — flüssiger, Relation zwischen Temperatur und Druck (Olszewski, K.) 435. — neues Absorptionsmittel (Freiherr von der Pfordten, O.) 412. — siedender, Gebrauch desselben als Kältemittel (v. Wroblewski, S.) 418. (Olszewski, K.) 722. — Therapeutische Bedeutung (Filipow, M.) 169. — Verb. mit Wasserstoff im Dunkeln (Ricciardi, L.) 919. — Verflüssigung (Cailletet, L.) 418. — Wechselwirkung mit Stickoxyd unter versch. Bedingungen (Lunge, G.) 474.
Sauerstoffsalze, ungesättigte, Konstitution (Divers, E.) 823.
Saug- und Druckapparat (Gawalovski, A.) 465.
Schafbutter, Zusammens. (Schmitt, Ch. E.) 144.
Schieferbekleidung, künstl. für Eisentafeln, Zinkblech und Papierpappe 366.
Schiefsbaumwolle, Rotationsvermögen (Béchamp, A.) 53.
Schimmelbildung, Verhütung (Vollmar, J. P. A.) 699.
Schimmeln der Flaschenetiquetten 909.
Schleimsäure, Darst. (Kent u. Tollens) 184.
Schmelzpunkt, Bestimmung (Gräbe, C.) 833.
Schmieröle, Apparat zur Unters. (Engler, C.) 974. — harzfreie, Darst. (Roth, C.) 524. — Unters. (Lamansky, S.) 540.
Schnupftabak, Unters. (Emmerich und Sendtner) 444.
Schokolade, Analyse (Bensemann, R.) 634.
Schornstein, höchster 956.
Schwärze für Lederzeug 543.

Schwefel, Bestimm. in Proteïnstoffen (Loew, O.) 460. — Bestimm. in Stahl, Eisen und Gufseisen (Peter, J.) 691. — Bestimm. in vulkanisiertem Kautschuk (Unger, B.) 393. — Einw. auf roten Phosphor (Isambert, F.) 486. — Gehalt und Bestimm. in Proteïnsubst. (Hammarsten, O.) 385. — krystallin. Überhitzung (Gernez, D.) 133. 498. — Perlmutterförmige Varietät (Sabatier, P.) 499. (Gernez, G.) 563. — Umwandl. (Van 'tHoff, J. H.) 563. — Umwandlungsgeschwindigkeit des prismatischen in oktaedrischen (Gernez, D.) 515. 673. — Verdampfen (Berthelot) 500.
Schwefelbergwerk Swoszowice (Göbel) 319.
Schwefelkohlenstoff, Darst. seiner wässerigen Lösung (Müller-Jacob, A.) 365. — Löslichkeit (Chancel u. Parmentier) 324. — Reaktion und Löslichkeit in Wasser (Chancel u. Parmentier) 34. — und Salpetersäure, direkte Einw. von Sonnenlicht (Tiffereau) 805.
Schwefelsäure, Bestimm. und Nachw. im Wein (Haas, B.) 281. — Entstehung im Tierkörper (Goldmann, E.) 404. — Fabrikation (Lunge, G.) 152.
Schwefelsäureanhydrid, Darst. aus Nitrosulfosäure (v. Gruber, O.) 75.
Schwefelsäurebad (Kalecsinsky, A.) 545.
Schwefelsäuregehalt des Weines (Rösler) 284.
Schwefelsäurekammern, Vorgänge in dens. (Naef, P.) 830.
Schwefelverbindungen, Unters. (Geuther, A.) 135.
Schwefelwasserstoff, Apparat zur Entw. kleiner Mengen (Draper, H. N.) 98. — Bestimm. kleiner Mengen in Gasgemengen (Osmond) 281. — Brechungsexponent (Bleekrode, L.) 417. — Darst. aus Magnesiumhydrosulfid (Divers u. Shimidzu) 135. — Einw. von seleniger Säure (Divers und Shimidzu) 419. 563. — reiner, Darst. (Gerhardt, F.) 672.
Schwefelwasserstoffapparat (Gawalowski, A.) 369. — (Tissandier, G.) 374. — Verbesserter (Reinhardt, C.) 737.
Schweflige Säure, Anwendung in der Kellerwirtschaft (Rösler) 284. — im Bier (Medicus, L.) 253. — Bestimm. im Bier (Herz, J.) 523. — Brechungsexponent (Bleekrode, L.) 417. — Dissociation der Hydrate, (Roozeboom, H. W. B.) 420. — Einwirkung auf Selenwasserstoff (Divers und Shimidzu) 563. — Einw. auf Wein und Most (Weigert, L.) 253. — Nachw. im Hopfen (Aubry, L.) 45. — Nachw. und Bestimm. im Wein (Haas, B.) 281. — Verh. zu der selenigen Säure (Schulze, H.) 918.) — in der Atmosphäre der Städte (Witz, G.) 514. — Wirkung (Witz, G.) 673. —
Schweizersche Flüssigkeit (Béchamp, A.) 184. — (Levallois, A.) 222. — Schwemmkanalisation der Stadt Breslau (Hulwa, F.) 11.
Schwerspat, Darst. (Gorgeu, A.) 539.
Schwerkraft, Einfl. auf die Teilung der Zellen (Hertwig, G.) 583.
Sebacinsäure, Löslichkeit (Henry, L.) 117.
Secale cornutum, Prüfung (Koster) 320.
Scide, Verh. zu Eisenoxydbeizen (Liechti und Suida) 159.
Seife, Analyse (Gawalowski, A.) 395. — Zum Waschen mit Seewasser oder mit kalkhaltigem Wasser (Naux und Dubreuil) 734. — siehe auch: Seifen.
Seifen, Bestimm. des Harzes (Heiner) 604. — Wasserglas als Füllungsmittel dafür 956.
Selen, Trennung von Tellur (Divers und Shimosé) 460. 634.
Selenharnstoff (Verneuil, A.) 119. — gleichzeitige Einwirkung von Sauerstoff und Haloidsäuren (Verneuil, A.) 505.
Selenige Säure, Einwirkung auf Schwefelwasserstoff (Divers und Shimidzu) 563.
Selenwasserstoff, Einw. von schwefliger Säure (Divers und Shimidzu) 419. 563.
Selterswasser, Untersuchungsmethoden (Knoll, M.) 691.
Senföl, Prüfung (Hager, H.) 974.
Sennesblätter, wirksamer Bestandteil (Stockman, R.) 251.
Serpentinasbest, Analyse (Terreil, A.) 279. — von Shipton (Smith, E. G.) 203.
Serumalbumin, Verh. zu Säuren und Neutralsalzen (Johannsson, J. E.) 386.
Siedepunkte (Groshans, J. A.) 867.
Silber, Gewinnung auf den Harzer Hütten (Luuyt) 653. — Verh. der Haloidverbb. dess. gegen das Sonnenspektrum (Eder, J. M.) 194.
Silberchlorid, Trennung von Quecksilberchlorür (Barnes, J.) 282.
Silbercyanid, Verh. zu Schwefelchlorür (Schneider, R.) 934.
Silberhaloidsalze, Fällung bei Gegenwart von Antimonoxyd und Weinsteinsäure (Schneider, R.) 931.
Silbernitrat, Verh. zu Kaliumcarbonat (Bohlig, Silberproduktion Deutschlands i. J. 1884. 589.
Silicium, Einw. auf die Eigenschaften des Gufseisens (Turner, T.) 605. — scheinbare Verflüchtigung bei 440° (Hautefeuille und Perrey) 479.
Siliciumphosphate, Polymorphismus ders. (Hautefeuille und Margottet) 4.
Silikate, Bestimm. der Alkalien (Chatard, Th. M.) 106. — isomorphe (Rammelsberg, C.) 687.
Sinapis alba, Vegetation (Hornberger, R.) 401.
Sirupe, Festellung des Zuckergehalts (Baelde, A.) 144.
Skapolithgruppe (Rammelsberg, C.) 907.
Skatolcarbonsäure aus Eiweifs (Salkowski, E. u. H.) 103. — Verh. im Organismus (Salkowski, E.) 127.
Sodaindustrie, Fortschritte (Weldon, W.) 157.
Sodarückstände, Umwandlung (Divers und Shimidzu) 189.
Sodawasser (Steiner, J., v. Fodor, J.) 170.

Solanidin, Nachw. in der Kartoffelschlempe (Kassner, G.) 462.
Sorghum saccharatum, Anbauversuche (Troschke) 711.
Spaltpilzarten, Differentialdiagnose (Kehrer, F. A.) 940.
Spessartin, Darst. (Gorgeu, A.) 539.
Sphacelinsäure (Kobert, R.) 66.
Spiegeleisen, Bestimm. des Mangans (Kalmann und Smolka) 285.
Spiegelglasversilberung (Herzog, M.) 849.
Spiritus, roher, aus Kartoffeln, Unterscheidung (Hager, H.) 695.
Spirituslampen und Wasserbäder mit unveränderlichem Flüssigkeitsstande (Reinhardt, C.) 547.
Sprengstoff, neuer (Dulitz) 348.
Spritzflasche, verbesserte (Zieger, G. A.) 867.
Spüljauchenreinigung durch Torffiltration (Müller, A.) 11.
Staatsbrauerei Weihenstephan (Lintner) 318.
Stärke, Bestimm. in Körnerfrüchten und Kartoffeln (Märcker, M.) 395. — Bildung in den Blättern des Weinstocks (Cuboni, G.) 582. — Einw. von Diastase (Brasse, L.) 201; (Brown und Morris) 569. 753.
Stärkemehl, Analysen dess. (Tschirch, A.) 119.
Stärkezucker, käuflicher (Schmitt, C.) 43.
Stahl, Bestimm. des Kohlenstoffs (Hunt, A. E.) 75; (Särnström) 234; (Turner, Th.) 713; (Clerc, Gintl) 924. 924. — Bestimm. des Sauerstoffs (Troilins) 234. — Bestimm. des Schwefels (Peter, J.) 691. — Gefügeveränderung (Braune) 574. — Härten durch Druck (Clemandot) 364. — kolorimetr. Bestimm. des chemisch gebundenen (Hunt, A. E.) 75. — neue Methode der Gewinnung (Smyth, S. R.) 703. — zellige Struktur dess. (Osmond und Werth) 198.
Stanniolmethode des Arsennachweises (Hager, H.) 232.
Staubexplosionen (Engler, C.) 718.
Stearinsäure, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Steinkohle von Bonchamp, Verbrennungswärme (Scheurer-Kestner) 415. — von der Ruhr, Zusammens. und Verbrennungswärme (Scheurer-Kestner) 540.
Stickoxyd, Absorption durch Ferrosalze (Gay, J.) 859. — Einw. von Mercuronitrat (Divers und Haga) 662. — Einwirkung von Sauerstoff (Lunge, G.) 740. — flüssiges und festes (Olszewski, K.) 379. — Wechselwirkung mit Sauerstoff (Lunge, G.) 474. — Brechungsexponent (Bleekrode, L.) 417.
Stickoxydul, Darst. (Cazeneuve, P.) 241. — Darst. durch Reduktion von Salpetersäure mit Zink (Mareck, Fr.) 258.
Stickoxydulsauerstoffanästhesie (Döderlein, A.) 830.
Stickstoff, atmosphärischer, Fixation des freien durch Thonboden (Berthelot) 904. — Aufnahme durch die Pflanzen (Atwater, W. O.) 535. — Bestimm. (Houzeau, A.) 584. — Bestimmung (Longi, A.) 585. — Trennung des Proteïnstickstoff von Amidstickstoff (Stutzer, A.) 604. — Bestimm. durch Kupferoxyd (Dabney und v. Herff) 145. — Bestimmung in aromat. Verbb. (Stebbins, J. H.) 585. — Bestimmung im eisernen Rohr ohne Anwendung eines Stromes von Wasserstoff oder Leuchtgas (Stutzer und Reitmair) 924. — Bestimm. in Form von Amiden, etc. (Kreussler, U.) 171. — Bestimm. im Harn (Bohland, K.) 27; (Pflüger und Bohland) 67. — Bestimm. im menschlichen Harn (Pflüger und Bohland) 461. — Bestimm. in organ. Stoffen (Reitmair und Stutzer) 693. — Bestimm. nach Kjeldahl (Wilfarth, H.) 17. 113; (Czeczetka, G.) 282; (Bosshard, E.) 386; (Pfeiffer u. Lehmann) 693. — Bestimm. nach Will-Varrentrapp (Kreussler, U.) 171. — Erstarrungstemperatur (Olszewski, K.) 435. — maſsanal. Bestimm. (Gattermann, L.) 231. — Oxyde dess. (Ramsay u. Cundall) 296. — quantitative Bestimm. (Kreussler, U.) 105. — siedender, Gebrauch dess. als Kältemittel (v. Wroblewski, S.) 418; (Olszewski, K.) 722.
Stickstoffdioxyd, Absorptionsspektrum (Bell, L.) 658. — flüssiges, Konstit. und Reaktionen (Divers u. Shimidzu) 662.
Stickstoffhaltige Substanzen, Verh. zu salpetriger Säure (Kreussler, U.) 171.
Stilbit (Smith, E. F.) 589.
Stoffwechsel unter dem Einfluſs einer künstl. erhöhten Körpertemperatur (Simanowsky, N. P.) 168. — von fünf Kindern im Alter von 5—15 Jahren (Camerer, W.) 144.
Strengit, künstl. Darst. (de Schulten, A.) 584.
Stroh, Bleichen und Färben (Hödl, E.) 575.
Strontium, Monographie (Gubbe, O.) 933.
Strukturen, krystallinische und andere anisotrope (v. Ebner, V.) 203.
Strychnin, Einfl. des Alters auf die Wirk. dess. (Falck, F. A.) 538. — Nachweis (Chandelon, Th.) 151. — Versuche damit (Shenstone, W. A.) 188.
Stutenmilch, Zusammens. (Vieth, T.) 332.
Styrax, Anw. an Stelle für Canadabalsam (Van Heurck, H.) 231.
Suberin aus Quercus Suber (Kügler, K.) 62.
Suberinsäure, Löslichkeit (Henry, L.) 117.
Succinamid (Henry, L.) 382.
Succinylobernsteinsäureäther, Konstitution (Ebert, H.) 677.
Succinylverbindungen, Einw. von Fünffachchlorphosphor (Kauder, E.) 179.
Süfsholz, Nachw. im Bier (Hager, R.) 636. — Verw. in der Bierbrauerei (Kayser, R.) 173.
Sulfate, Einw. von Eisenoxyd bei hoher Temperatur (Scheurer-Kestner, A.) 4.
Sulfide, Oxydation durch Schwefelsäure (Divers und Shimidzu) 462.
Sulfinide, Unters. (Remsen, I.) 186.
Sulfinidphalsäure (Stokes, H. N., Remsen, I.) 186.
Sulfinsäuren, Konstit. (Beckurts, H.) 836.

Sulfite, Einw. von Phosphoroxychlorid (Divers, E.) 323. 419.
Sulfobenzid (Hefelmann, R.) 885.
Sulfocarbonate als Ersatz des Schwefelwasserstoffs in der qualitativen Analyse (Hager, H.) 689. 830.
Sulfoleate (Müller-Jacobs, A.) 365.
Sumpfgas, flüssiges und festes (Olszewski, K.) 379.
Superbromide, neue Klasse (Berthelot) 294.
Superphosphat, Feuergefährlichkeit von Mischungen mit Chilisalpeter 128.
Synthesen im tierischen Organismus, (Nasse, O). 247.

Tabaksblätter, Unters. (Niederstadt) 942.
Talg, Bestimm. des spez. Gewichts bei 100° (Wolckenhaar) 971.
Tannin, Bestimm. (Hunt, B.) 632. — mikrochemische Reaktion (Moll, J. W.) 236. — Synthese (Blunt, B.) 758. — Verh. gegen Fehling'sche Lösung (Sonnenschein, A.) 971.
Tantalit, neuer Fundort (Schäffer, Ch. A.) 278.
Taurin, Derivate (James, J. W.) 880. 870.
Teer, animalischer, Verbb. daraus (Weidel und Pick) 119.
Teerfarbstoffe, Nachw. in Rotwein (Wolff, C. H.; Jay) 27.
Tellur, Trennung von Selen (Divers und Shimosé) 460. 684.
Tellurige Säure, Verb. mit Säuren (Klein und Morel) 823. 501.
Tellurigsäureanhydrid, Dimorphismus (Klein und Morel) 420.
Temperaturen, hohe, Bestimm. (Seger, H.) 432. — konstante (Ramsay und Young) 918.
Temperaturskala und die Molekulargewichte (Berthelot) 260.
Tephroït, Darst. (Gorgeu, A.) 539.
Teraconsäure, Konstitution (Frost, B.) 84.
Teraconsäureäthyläther (Frost, B.) 85.
Terebilensäure (Frost, B.) 85.
Terebinsäure, (Erdmann, H.) 450. — Konstitution (Frost, B.) 84.
Terpene, Verh. zu Brom (Wallach, O.) 303.
Terpentetrabromide, krystallographische Beziehungen (Hintze, C.) 487.
Terpentinöl, amerikanisches, Verh. zu Brom (Wallach, O.) 303. — Nachw. (Hager, H.) 954. — Zusammens. (Tanret, Ch.) 487.
Tetramethylammonium, Einw. von Kalium- und Natriumsalzen (Müller, A.) 902.
Tetramethylammoniumnitrat, Bildung (Duvillier und Malbot) 183.
Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol (Stebbins, J. H.) 360.
Tetramethylendiamin (Lellmann u. Würthner) 480.
Tetraphenyläther, Bildungsweise u. Konstit. (Klein, J.) 139. — Krystallographie (Hintze, C.) 299.
Tetrinsäure, Neutralisationswärme (Berthelot) 851.
Thallin 107.
Thermometerkonstruktionen (Löwenherz) 19.
Thermoregulator (v. Baumhauer, E. H.) 194. — (Wollny, R.) 410. — (Fock, A.) 548. — (Kreusler, U.) 739. — (Randolff, N. A.) 770. — (Schulze, R.) 865.
Thioharnstoff, Krystallographie (Hintze, C.) 299. — siehe auch: Thioharnstoffe.
Thioharnstoffe, Entschwefelg. mittels Quecksilbercyanid (Hefelmann, R.) 884.
Thiophosphorsäuren (Kubierschky, C.) 242.
Thon, Schweben u. Absetzen dess. (Brewer, W. H.) 242. — siehe auch: Thone.
Thonbeschlag für Glasretorten (Mareck, F.) 364.
Thone, physik. Unters. (Jochum, P.) 605.
Thonerde, Darstell. (Rosenthal, C.) 863. — Trennung von Eisenoxyd (Vignon, P.) 282.
Thorchlorid, Dampfdichte (Troost, L.) 741.
Thorerde, Formel (Troost, L.) 741.
Thoriummetaphosphat, (Troost) 663.
Thymol, thermochem. Unters. (Berthelot) 851. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 514.
Thymolphtaleïn (Traub, M. C.) 750.
Tierfette, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513.
Tinte, dauerhafte, für Zinkblechetiketten (Möser, L. W.) 79.
Titan, Atomgewicht (Thorpe, T. E.) 199. — Sulfide dess. (Thorpe, T. E.) 503. — Trennung von Niob und Zirkon (Demarçay, E.) 283.
Titanit (Schmidt, E. F.) 538.
Titansäure, Reaktion (Fresenius, R.) 760.
Titantrichlorid, Bildung (Thorpe, T. E.) 503.
Titanverbindungen, neue Reihe (Piccini, A.) 932.
Titrierapparat für Zuckerfabriken (Burdon, K.) 759.
Titrierte Lösungen, Darst. (Klinger, E.) 459.
Titrierungen mit Kaliumpermanganat (Lens, W.) 105.
o-Toluidin, Bestim. neben p-Toluidin (Lunge, G.) 392.
p-Toluidin, Bestim. neben o-Toluidin (Lunge, G.) 392.
Toluol, Verh. zum Aluminiumchlorid (Friedel und Crafts) 274.
p-Toluolsulfonsäure, thermochemische Unters. (Berthelot) 855.
Toluylendiamin, neues (Lellmann, E.) 481.
Tolylphenyl, Bromderivat (Carnelley und Thomson) 612. 779.
Topas, Pyroelektrizität dess. (Friedel und Crafts) 279.
Toxikologische Beiträge (Hess und Luchsinger) 92.
Traubensäure aus Fumarsäure (Anschütz, R.) 87.
Traubenzucker, Einw. von Bleiacetat (Rubner, M.) 121
Triäthoxybenzol (Albrecht, K.) 455.
Triäthylgallussäure (Albrecht, K.) 455.

Triäthylgallussäureäthylester (Albrecht, K.) 455.
Triäthylpyrogallocarbonsäureäthylester (Albrecht, K.) 455.
Tribenzoylmethan (Perkin, W. H.) 227.
Tribromresorcin, therm. Unters. (Berthelot und Werner) 292.
Trichloressigsäure (Clermont, A.) 949.
Trichlormethylsulfonchlorid, Abkömmlinge (Mc. Gowan, G.) 179.
Trichlormethylsulfonsäure (Mc. Gowan, G.) 179.
Trichter zum Filtrieren bei Luftabschluß (Allihn, F.) 20.
Trimethylamin, Synthese (Williams, G.) 118.
Trimethylanhydrosulfaminphtalat (Stokes, Remsen) 186.
Trimethylcarbinol, Verh. im Organismus (Thierfelder und v. Mering) 537.
Trimethylcarbinolglykuronsäure (Thierfelder und v. Mering) 537.
Trimethylendiamin (Lellmann und Würthner) 480.
Trimethylennitrit, isomeres (Henry, L.) 329.
Trimethylpiperylammoniumhydroxyd (Weidel und Hazura) 102.
Trimethylsulfin, Einw. von Halogenen auf die Salze dess. (Dobbin und Masson) 53. 222.
Trimethylsulfindichlorjodid (Dobbin und Masson) 53.
Trimethylsulfinsalze, Einw. der Halogene (Dobbin und Masson) 182.
Trimethylsulfinsulfat (Dobbin u. Masson) 53.
Trimethyltaurin. Darst. (James, J. W.) 380.
Trimyristin, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 514.
Trinitrometakresylmethylnitramin (Van Romburgh, P.) 385.
Trinkwasser, Bestimm. der organ. Subst. (Kaspar, O.) 392. — Reinigung (Neuenburg, M.) 251. — Wirkung (Schuschny und Fodor) 507.
Trinkwassertheorie (v. Pettenkofer, M.) 666.
Triphenylbrommethan, Krystallographie (Hintze, C.) 299.
Triphenylcarbinbromür, Derivate (Allen und Kölliker) 184. — (Kölliker, A.) 454.
Triphenylcarbinoläthyläther, Krystallographie (Hintze, C.) 299.
Triphenylmethan, Krystallographie (Hintze, C.) 299. — Verh. zum Aluminiumchlorid (Friedel und Crafts) 273.
Triphenylphosphin und Derivate (Michaelis und v. Soden) 726.
Trithiophosphorsäure (Kubierschky, C.) 242.
Trockenapparat für Laboratorien mit Ventilation (Rohrbeck, H.) 370.
Trockenrohr für Gase (Wollny, R.) 412.
Trockensubstanz von Flüssigkeiten, Bestim. in Vakuum (Peter, J.) 286.
Trypsin, Vork. im Harn (Sahli, W.) 535.
Türkischrot, Ätzen auf elektrochemischem Weg (Goppelsröder, F.) 43.
Türkischrotölfrage (Müller-Jacobs, Schmid, Liechti und Suida) 43.
Tusche, schwarze, Haltbarmachen auf Papier (Trecht, H.) 509.
Tyroleucin aus Eiweiſs (Schulze, Barbieri und Bosshardt) 59.
Tyrosin aus Eiweiſs (Schulze, Barbieri und Bosshardt) 59. — Verh. zum Phosphoroxychlorid (Grimaux, E.) 103. — Vork. in der Rübenmelasse (v. Lippmann, E. O.) 307.

Übereinanderschichtung verschieden dichter Flüssigkeiten (Handl, A.; Poske) 467.
Überführungszahl, Methode zur Bestimmung ders. (Moser, J.) 866.
Überschwefelsäure, Bildung bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure (Richarz, F.) 547.
Ultramarin aus Kieselerde (ohne Thonerde) auf feurigem Wege (Knapp, Fr.) 325. — Zusammensetzung (Goebel) 324.
Ultramarinblau, Darst. (Knapp, Fr.) 920.
Unkräuter, Einfl. auf das Wachstum der Kulturpflanzen (Wollny, E.) 332.
Unterchlorsäure, Zersetzung im Sonnenlicht (Popper, A.) 164.
Unterphosphorsäure, physiol. Wirk. (Schulz, H.) 249.
Untersalpetersäure, Dissociation (Ed. und Lad. Natanson) 292.
Untersalpetrige Säure (Berthelot und Ogier) 420.
Unterschwefelsäure, Basicität (Frey, H.) 471.
Unterschweflige Säure, Einw. auf Metallsalze (Jochen, P.) 642. — Einw. von Kaliumhypermanganat (Gläser, M.) 521.
Unterschwefligsaures Natron, Einw. von Kaliumpermangat (Hönig, M.) 713.
β-Uramidocrotonsäureäther (Behrend, R.) 679.
Uran, Oxyde dess. (Rammelsberg, C.) 290.
Uranate, natürlich vorkommende (Blomstrand, C. W.) 278.
Uranylchlorid, ammoniakalische Verbb. (Regelsberger, Fr. F.) 199.
Uranyldiammondichlorür (Regelsberger, Fr. F.) 199.
Uranyltetraammondichlorür (Regelsberger, Fr. F.) 199.
Uranyltriammondichlorür (Regelsberger, Fr. F.) 199.

Vaccinin (Claassen, E.) 789.
Valerdiacetonalkamin (Antrick, O.) 300.
Valerdiacetonamin, Darst. (Antrick, O.) 300.
Valerolakton, Verh. gegen Wasser und Jodwasserstoff (Rühlmann und Fittig) 84.
Valeronitril, normales (Henry, L.) 328.
Vanadate der Amine (Bailey, J. H.) 138.
Vanadin, Unters. (Ditte, A.) 859.
Vanadinsäure, Eigenschaften (Ditte, A.) 859.
Vanillin, Darst. (Scheidel, A.) 935. — thermochem. Unters. (Berthelot) 853.
Vanillinsäure (Wollny, R.) 407.
Vegetation, Unters. (Berthelot und André) 842.

Veratrinsäure, thermochem. Unters. (Berthelot) 854.
Verbrennung in trocknen Gasen (Baker, H. B.) 321. 513.
Verbrennungs- und Heizungssystem, neues (Siemens, F.) 319.
Verbrennungstemperaturen (Berthelot) 263.
Verbrennungswärme von Subst. der Fettreihe (Luginin, W.) 132
Verdampfung und Dissociation (Ramsay und Young) 469.
Verdaulichkeit versch. Fleischarten (Chittenden und Cummins) 442.
Verdauung, Einfl. von Genufsmitteln (Ogáta, M.) 665.
Verdauungssäfte des Pferdes (Ellenberger und Hofmeister) 829.
Verdauungsvorgänge, künstliche, Einfl. versch. Salze (Pfeiffer, E.) 26.
Vergoldung, Erkennung (Finkener) 31.
Verseifung, Geschwindigkeit (Reicher, L. Th.) 629.
Versilberung, Erkennung (Finkener) 31. — von Glas (Herzog, M.) 349.
Verwesungsvorgänge (Zillner, E.) 142.
Verwitterung der Sandsteine (Stoklasa, J.) 904.
Vibrionen, Ursprung in der Luft (Béchamp, A.) 166.
Vinakonsäure, Synthese (Röder, Fr.) 181. — Konstit. (Fittig, R.) 181.
Vincetoxin (Tanret, Ch.) 187.
Vinolin, Erkennung (Chiappe, E.) 366.
Violett von Lauth, spektroskop. Unters. (Stebbins, jun. J. H.) 190.
Voltameter (Walter, D. J.) 801.
Vorlesungsversuche für Schulen (Mareck, Fr.) 257.

Wachholderöl, Verh. zu Brom (Wallach, O.) 304.
Wachs, Prüfung (Dieterich, E.) 524. — Saure Bestandteile (Schwalbe, Fr.) 354.
Wärme, spezifische, der gasförmigen Elemente bei sehr hohen Temperaturen (Berthelot und Vieille) 260.
Wässer, natürliche, Selbstreinigung (Emich, Fr.) 333.
Wasser, gröfste Dichte (Bonetti) 161. — plasmatisches, Abscheidung durch Äther (Zulkowsky, K.) 261. — Reinigung durch Lüftung (Leeds, A. R.) 448. — spez. Wärme (Berthelot und Vieille) 290. — Verh. zum Boden (Hellriegel, H.) 331. — siehe auch: Wässer.
Wasseräthylalkoholgemische, spezifische Wärme (Blümcke, Ad.) 561.
Wasserdampf, Spektrum (Deslandres, H.) 337.
Wasserfiltration (Hesse, W.) 169.
Wassergas 845. — für häusliche und industrielle Zwecke (Osthues) 958.
Wasserglas als Füllungsmittel für Seifen. 956.
Wasserleitung, konstant temperierte (Wollny, R.) 408.
Wasserleitungen, Bleirohre ders. (Steiner, S.) 524.
Wasserluftgebläse, einfaches (Kalecsinsky, A.) 545. 546.
Wasserstoff, arsenhaltiger, Reinigung (Sels) 528. — Darst. (Hembert und Henry) 925. — Okklusion durch Zinkstaub (Williams, G.) 298. — Verb. mit Sauerstoff im Dunkeln (Ricciardi, L.) 919.
Wasserstoffentwicklungsapparat (Tissandier, G.; Cloez, Ch.) 374.
Wasserstoffsuperoxyd (Hanriot) 134. 198. — Bestimm. (Martinon) 428. — Bildung bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure (Richarz, F.) 547. — Einw. auf die Hydrate der seltenen Erden (Clève, P. T.) 198. — Einw. auf die Oxyde des Ceriums und Thoriums (Lecoq de Boisbaudran) 244. — Apparat zur raschen Bestimmung (Martinon) 232. — reduzierende Wirkungen (Martinon) 421. 423.
Wasserstoffsupersulfid, Eigensch. (Sabatier, P.) 564. — Zersetzung (Maquenne) 563. Zusammensetzung (Sabatier, P.) 499.
Wasserstoffthermometer (Wroblewski, S.) 372.
Wasserstoffverbindungen, Verbindungswärme (Tommasi, D.) 337.
Wasserversorgung der Stadt Breslau (Hulwa, F.) 11.
Wein, Bestimm. des Extrakts (Weigelt-Rufach, C.) 68. — Erkennung von fremden Farbstoffen (Strohmer, F.) 171. — Unters. (Egger) 71. — siehe auch: Weine.
Weine, Elsafs-Lothringische (Amthor, C.) 43.
Weinfarbstoff (Terreil) 730.
Weinsäure, Einw. von Fünffachchlorphosphor (Kauder, E.) 179. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 513. — Zerfall bei Gegenwart von Glycerin in höherer Temperatur (Jowanowitsch, K.) 811. — Zersetzung durch Sonnenlicht (de Vries, H.) 219. — siehe auch: Weinsäuren.
Weinsäuren, isomere (Anschütz, R.) 87.
Weinstein, Unters. (Klein, F.) 971. — Verfälschung (Ziurek) 974.
Weifsmetall (Hupertz, A.) 622.
Weizensamen, chemische Zusammens. und deren Abhängigkeit vom Boden (Richardson, Cl.) 330.
Widerstandsbestimmungen mit Wechselströmen, Zuverlässigkeit (Ostwald, W.) 467.
Wismut, Atomgewicht (Schneider, R.) 166. — Wirkung desselben auf die Magenverdauung (Israel, B.) 127.
Wismutarseniat, basisches (Cavazzi, A.) 932.
Wismutcitrat, neutrales (Cavazzi, A.) 932.
Wismutphosphat, basisches (Cavazzi, A.) 932.
Wismuttrichlorid, Einw. von Phosphorwasserstoff (Cavazzi, A.) 932.
Withania coagulans, koagulierendes Ferment der Samen (Lea, Sh.) 505.
Wolframeisenlegierungen (Schneider, L.) 503.

Wollastonit, Darst. (Gorgeu, A.) 539.
Wollgarne, Unters. 639.
Würze (Hilger, Mayrhofer u. Röse) 155.

Xanthin, Verh., bei der Selbstgärung der Hefe (Lehmann, V.) 684. — Vork. (Baginsky, A.) 39.
Xanthophyll, Krystallisierbarkeit (Reinke, J.) 842.
Xenotim, neue Lagerung (Hidden, W. E.) 278.
Xylendibromid, Verseifung (Colson, A.) 7.
Xylenmonoäthylin, Einw. von Phosphorpentachlorid (Colson, A.) 21.

Zauberphotographien (Vidal, L.) 319.
Zellen, Einfl. der Schwerkraft auf die Teilung (Hertwig, G.) 583.
Zeolithe, Diagnose ders. (Lacroix, A.) 686.
Zerschneiden von Glasröhren 654.
Zeuge undurchdringlich machen (Krätzer, W. H.) 190.
Ziegenbutter, Zusammens. (Schmitt, Ch. E.) 144.
Zimmtaldehyd, Derivate (Peine, G.) 486.
Zimmtsäure, Hydrazine (Fischer und Tafel) 267.
Zimmtsäurederivate, Nitrierung (Friedländer, P.) 727.
Zink, Abscheidung aus Erzen (Osborne, Th. B.) 42. — ammoniakalische Sulfate (André, G.) 199. — arsenhaltiges, Reinigung (L'Hote, L.) 135. — Atomgewicht (Van der Plaats, J. D.) 137. — Trennung von allen Metallen seiner Gruppe (Hampe, W.) 603.
Zinkacetat, Darst. von wasserfreiem, krystallisiertem (Peter und de Bochefontaine) 83.
Zinkäthyl, Brechungsexponent (Bleekrode, L.) 418. — Einw. auf organische Verbb. (Green, A. G.) 327.
Zinkhydrat, Bildung des krystallisierten (Ville, J.) 741.
Zinkmethyl, Brechungsexponent (Bleekrode, L.) 418.
Zinknitrat, ammoniakal. (André, G.) 244. — basisches ammoniakal. (André, G.) 244.
Zinkproduktion Deutschlands i. J. 1884 589.
Zinkstaub, Bestimm. des Wertes (Morse, H. N.) 713.
Zinksulfat, eisenfreies, Darst. im grofsen (Bender, C. J.) 318.
Zinn, Atomgewicht (Van der Plaats, J. D.) 137. — bedeutendes Vork. in den Ver. Staaten (Bailey) 762. — Bestimm. in Zinnhärtlingen (Fresenius und Hintz) 760.
Zinnchlorür, Einw. auf Salpetersäure (Divers und Haga) 805. — Verh. zu Stickoxyd und Salpetersäure (Divers u. Haga) 641.
Zinnoberimitation 128.
Zirkon, neue Krystallform (Hidden, W. E.) 279. — Trennung von Titan und Niob (Demarçay, E.) 283. — Zusammensetzung (Linnemann, E.) 666. siehe auch: Zirkone.
Zirkone, Absorptionserscheinungen (Linnemann, E.) 907.
Zucker aus Agar-Agar (Bauer, R. W.) 225. — Ausscheidung im Harn nach Genufs von Kohlehydraten (Worm-Müller) 507. — Bestimm. (Herzfeld, A.) 604. — Bestimm. in der Rübe (Pellet, H.) 27. 150. — (Herrmann und Tollens) 633. — der Schneebeeren (Herrmann u. Tollens) 565. — direkte Gewinnung aus zuckerhaltigem Rohmaterial nebst Apparat (Trobach, K.; Scheibler, C.) 42. — Nachw. kleiner Mengen im Harn (Rosenbach, O.) 68. — Nachw. im Harn (v. Jaksch, R.) 313.
Zuckerarten, Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung (Kruis, C.) 313.
Zuckerbildung in der Zuckerrübe (Girard, A.) 26.
Zuckerrüben, Kulturversuche (W. und H. Brandes) 67. — Kultur (Déherain, P. P.) 154. — Saftreinigung in der Zelle (Manoury) 42. — und Phosphate (Ladureau, A.) 711. — Unters. über die Vegetation im zweiten Jahr (Leplay, H.) 65. — Wachstum (Corenwinder, O.) 507. — Wachstumsverhältnisse (Leplay, H.) 65.
Zuckerrübenbau und Zuckerindustrie Italiens (de Barbieri, R.) 42.
Zuckerrübensorten, Anbauversuche (Liebscher, G.) 154.
Zug, Einfl. auf die chemische Wirkung (Carnelley und Schlerschmann) 641.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Berichtigungen.

Seite	18	Zeile	10 v. u.	statt: Pergament lies: Permanganat.	
„	39	„	1 v. o.	„ Basinsky lies: Baginsky.	
„	46	„	31 v. u.	„ $C_{17}H_{24}$ lies: $C_{17}H_{24}NO_4$.	
„	48	„	20 v. u.	(im Inhaltsverzeichnis) statt: 13 lies: 14.	
„	48	„	19 v. u.	„ „ „ Bazinsky lies: Baginsky.	
„	68	„	32 v. o.	kann Rufach fortfallen.	
„	104	„	15 v. o.	statt: Salzes lies: Satzes.	
„	144	„	8 v. o.	„ 10,0 p. c. Fett lies: 10,0 p. c. Wasser.	
„	144	„	19 v. o.	(Rubrik „Schafbutter") heifst es 85,25 % u. nicht 85,25 ° C.	
„	150	„	12 v. o.	statt: eben erhaltenen lies: oben erhaltenen Rest.	
„	154	„	4 v. u.	lies: C. r. 99, 922—925.	
„	155	„	13 v. o.	statt: 95,8 p. c. —94,0 lies: 15,8 p. c. —14,0.	
„	155	„	15 v. o.	„ Würze lies: Gewürze.	
„	164	„	26 v. u.	„ $KClO_2$ „ $KClO_3$.	
„	165	„	8 v. o.	„ Borsäurelösung lies: Boraxlösung.	
„	170	„	18 v. u.	„ löslichen lies: unlöslichen.	
„	186	„	14 v. o.	lies: Anhydrosulfaminphtalsäure.	
„	194	unter	Edward L. Nichols	statt: spectrophometrische lies: spectrophotometrische.	
„	197	Zeile	28 v. o.	statt: einbasischen lies: zweibasischen.	
„	280	„	22 v. u.	„ A lies: B und umgekehrt.	
„	281	„	27 v. u.	„ Kohlenwasserstoffes lies: Schwefelwasserstoffes.	
„	285	„	1 v. o.	„ 0,0752 lies: 0,752.	
„	285	„	5 v. o.	lies: „den niedrigsten mit 0,04715 p. c. und den höchsten etc."	
„	285	„	6 v. o.	statt: 0,0330 lies: 0,330.	
„	307	„	14 v. o.	„ Volumzunahme des Öls lies: Volumabnahme.	
„	309	„	7 v. o.	„ Färber lies: Täuber.	
„	386	„	22 v. u.	„ Ohem. lies: Chem.	
„	390	„	22 v. o.	„ mischt lies: wäscht.	
„	412	„	2 v. u.	„ Wagner lies: Mayer (NB! cfr. S. 395).	
„	414	„	31 v. u.	„ $\|56{,}62\|56{,}62\|$ lies: $\|56{,}62\|1{,}108\|$ und in derselben Tabelle die beiden vorhergehenden Zahlen statt: $\begin{vmatrix}5{,}43\\2{,}25\end{vmatrix}$ lies: $\begin{vmatrix}0{,}43\\0{,}967\end{vmatrix}$.	
„	415	„	8 v. o.	statt: peptonised fluiders lies: Benger's beef jelly.	
„	415	„	9 v. o.	„ mead lies: meat.	
„	416	„	3 v. u.	„ Wagner lies: Mayer.	
„	458	Fig. 3	Die Öffnung c_2 gehört in die Kappe.		
„	476	Zeile	6 v. o.	statt: Schwefelwasserstoff lies: Schwefelkohlenstoff.	
„	523	„	3 v. u.	„ Cocosöl und lies: und Cocosöl.	
„	533	„	7 v. u.	„ Kupferoxyd lies: Kupferoxydul.	
„	553	„	22 v. u.	„ Kohlensäure lies: Chromsäure.	
„	659	„	30 v. u.	„ M'R lies: zM'R und in der Klammer: (x>y, y>z).	
„	661	„	1 v. u.	„ Schwefelsäure lies: schweflige Säure.	
„	669	„	13 v. u.	„ schweres lies: schwereres.	
„	691	„	11 v. o.	„ Kübelsche lies: Kubelsche.	
„	698	„	5 v. o.	nach Gerbstoff lies: ‚durch welchen.	

3 7905

Berkeley

RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
7 DAYS		
4	5	6

2-HR USE

Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BER
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
QR
C7
1985
CHEMISTRY
LIBRARY